Ueber die Bestimmung der Hexabromidzahlen des Leinöles und einiger anderer fetter trocknender Oele,

sowie die Bestimmung von Rüböl in ersterem.

H. Muggenthaler.

Ueber die Bestimmung der Hexabromidzahlen des Leinöles und einiger anderer fetter trocknender Oele, sowie die Bestimmung von Rüböl in ersterem.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOCTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Hans Muggenthaler**

aus **Augsburg,**

Assistent an der Kgl. Technischen Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 1912.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Augsburg 1912.

Buchdruckerei Heinrich Vogel.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0039

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir auch auch an dieser Stelle gestattet, dem Vorstande des genannten Institutes, meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr. A. Eibner, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für das mir stets bewiesene Wohlwollen, sowie für seine reiche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Auch möchte ich Herrn Assistent Diplomingenieur O. Hue für die wertvollen Ratschläge und bereitswilligste Hilfe meines bleibenden Dankes versichern.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Literatur 4

I. Teil. Die Hexabromide des Leinöles 12

A. Vorversuche 12

Neuer Weg zur Gewinnung von Leinölfettsäuren 15

Einfluß chemisch reinen Broms auf die Beschaffenheit des Linolensäurehexabromides 19

Einfluß des Eisessigs, Alkohols und Aethers auf die Beschaffenheit der Hexabromide 20

Versuche mit anderen Waschflüssigkeiten 25

Einfluß der Temperatur 26

Einfluß der höheren Konzentration der ätherischen Fettsäurelösung auf die Hexabromidausbeute 27

Einfluß der Art des Bromzusatzes auf die Hexabromidausbeute 30

Einfluß der Mengen des Waschäthers auf die Ausbeute an Hexabromlinolensäure 33

Ermittelung der nötigen Brommenge 34

Ermittelung der für die vollständige Abscheidung der Bromide benötigten Zeit 36

Einfluß der Herstellung der Fettsäurelösungen auf die Höhe der Hexabromidausbeute 38

Einfluß der Art der Verseifung auf die Bromidausbeute . . 44

Bestimmung des Schmelzpunktes der Hexabromide . . . 48

Elementaranalysen 50

Direkte Bromierung des Leinöles 54

B. Beschreibung der Hexabromidmethode 55

1. Herstellung der reinen Leinölfettsäuren 55

2. Bestimmung der Hexabromidzahl der Leinölfettsäuren . . 59

A. Herstellung der 10% ätherischen Fettsäurelösung . . . 59

B. Bromierungsverfahren 60

Nachträge zur neuen Hexabromidmethode 66

II. Teil. Anwendungen der neuen Hexabromidmethode Seite

auf A. Holländische Leinöle . . . . . 68 u. 75

B. Argentinische und La Plata-Leinöle . . . . . 69 u. 76

C. Indische Leinöle . . . . . 70 u. 77

D. Baltische Leinöle . . . . . 71 u. 78

E. Mammendorfer Leinöle (Bayern) . . . . . 72 u. 80

F. Leinöle unbekannter Herkunft . . . . . 73 u. 81

und auf Leinölfirnisse . . . . . 74 u. 81

Standöle aus Leinöl . . . . . 74 u. 84

Oxydierte Leinöle, Linoleummassen und alte Leinöle . . . 86

Gebleichte Leinöle 88

Hexabromidzahlen anderer fetter Oele 90

1. von Mohnöl 90

2. „ Tungöl 91

3. „ Japanisches Perillaöl 92

4. „ Ocumiöl 94

5. „ Rüböle 95

6. „ Sojabohnenöl 96

III. Teil. Anwendung der neuen Methode auf die quantitative Bestimmung von Rübölgehalten in Leinölen 98

A. Verschnitte von Holländischem Leinöl und Rüböl 99

B. „ „ Argentinischem „ „ „ 99

C. „ „ Indischem „ „ „ 100

Verschnitte mit Sojabohnenöl 102

Zusammenfassung 103

Einleitung.

Es ist eine im Oelhandel als Mangel empfundene Tatsache, daß die derzeitigen analytischen Untersuchungsmethoden für trocknende fette Oele noch nicht die volle Gewähr der einwandfreien Feststellung ihrer Reinheit, bezw. Unreinheit geben. Die Ursachen hiefür liegen in der Schwierigkeit der analytischen Erschließung dieser Oele, die Gemenge mehrerer Bestandteile bilden, deren quantitatives Verhältnis zur Zeit nicht einmal für Leinöl vollkommen feststeht. Dieses ist allerdings das am eingehendsten untersuchte trocknende Pflanzenöl. In neuerer und neuester Zeit kommen Oele in den Handel, wie die Holzöle, Sojabohnenöl, Perillaöl u. a. Diese sind naturgemäß noch weniger genau untersucht als Leinöl. Da jedoch infolge der seit einigen Jahren sehr gesteigerten Leinölpreise die Verfälschung dieses Oeles besonders mit Rüböl und Bohnenöl stark zugenommen hat, so erhöhten sich die bisherigen analytischen Schwierigkeiten der Leinöluntersuchungen noch beträchtlich, nachdem es besonders für Sojaöl zur Zeit noch kein sicheres Erkennungsmittel gibt. Vor allem fehlte es bisher an quantitativen Methoden zur Erkennung dieser Verfälschungen vollständig. Die qualitativen bestanden in Farbenreactionen oder in dem Nachweise von für einzelne Oele besonders charakteristischen Bestandteilen, wie der Arachissäure im Erdnußöl, oder von angeblichen accessorischen Bestandteilen, wie dem Schwefel in Cruciferenölen etc. Die trocknenden fetten Oele sind, wie erwähnt, Gemenge von Glyceriden verschiedener einfach oder mehrfach ungesättigter, sowie gesättigter Fettsäuren, deren quantitatives Verhältnis in den einzelnen Oelen dieser Klasse zur Zeit trotz eingehender Untersuchungen von Hazura, Fahrion u. a. nicht einmal für Leinöl einwandfrei feststeht. Es beschränkte sich daher die bisherige analytische Unter-

suchung dieser Oele außer den erwähnten qualitativen Methoden auf die Erstellung der sogenannten Kennzahlen, wie des spezifischen Gewichtes, der Refraction, Jodzahl, Verseifungszahl etc. Doch ist ersichtlich, daß diesen Zahlen nur die Bedeutung von Mittelwerten zukommt, da die Gemengteile ein und desselben fetten Oeles je nach Herkunft, Gewinnungsart, Alter etc. schwanken. Es entbehrt daher u. a. die Ermittlung des Rübölgehaltes in Leinöl aus der Erniedrigung des spezifischen Gewichtes, der Refractionszahl und auch der Jodzahl der nötigen Genauigkeit. Außerdem geht hieraus hervor, daß derartige Untersuchungen dann besonders ungenau werden müssen, wenn die Herkunft des zu untersuchenden Oeles nicht bekannt ist. Man ist dann nicht im Stande, die diesem normale Kennzahl für die Bestimmung des Gehaltes an Verschnitt zu Grunde zu legen. Die sichersten analytischen Resultate würden auch bei diesen Stoffen Methoden zur quantitativen Abscheidung einzelner Gemengteile eventuell in Form von Derivaten ergeben. Nun besteht zur Zeit hiezu, nachdem sich u. a. die Charakterisierung der Cruciferenöle durch den Schwefelgehalt als unsicher erwiesen hat und die neueste ähnliche von Holde und Marcusson angegebene Methode der Charakterisierung dieser Oele durch das Vorhandensein von Erucasäure ebenfalls keine quantitative ist, kaum ein solches Mittel zum direkten Nachweis bestimmter Bestandteile in trocknenden fetten Oelen, wenn man nicht in der sogenannten Hexabromidmethode von Farnsteiner und Lewkowitsch zum Nachweise des Vorhandenseins von Linolen- und Isolinolensäureglycerid im Leinöl eine solche erblicken will. Auch diese bisher einzige, wenigstens beim Leinöl einige Aussicht auf Vervollkommnung bietende Abscheidungsmethode weist zur Zeit so viele Mängel auf, daß in jüngster Zeit Marcusson in seinem „Laboratoriumsbuch für die Industrie der fetten Oele und Fette“ (Halle 1911) sie nur als qualitative Methode bezeichnete und ausbildete, wohl mit Unrecht, nachdem sie sich schon durch die Menge der hiedurch abscheidbaren normalen Leinölbestandteile von anderen Methoden zum direkten Nachweis, wie der Arachissäure- und auch Erucasäuremethode, vorteilhaft unterschied.

A. Eibner hatte schon im Jahre 1907 versucht, diese Methode zu einer quantitativen auszubilden und durch Abänderung der Versuchsbedingungen höhere Zahlenwerte erhalten als Lewkowitsch. Nachdem sich gerade in den letzten Jahren das Bedürfnis nach Schaffung einer solchen quantitativen Abscheidungsmethode zum Nachweis der Reinheit von Leinöl infolge des verstärkten Auftretens der Leinölverfälschungen geltend gemacht hatte, wurde in der „Versuchsanstalt für Maltechnik" der Versuch gemacht, zunächst diese Methode zu verbessern. Diese Aufgabe wurde mir übertragen. Außerdem versuchte ich, sie auch auf die Untersuchung anderer fetter trocknender, bezw. halbtrocknender Oele anzuwenden, bezw. zu ermitteln, weshalb eine Reihe dieser Oele bisher Hexabromidzahlen nicht geliefert hatten, obwohl sie zu den trocknenden gehören.

Literatur.

Schon O. Süßenguth[1]) hat ein Linolensäurehexabromid in Händen gehabt.

Zweifellos waren K. Hazura, bezw. K. Hazura und A. Friedrich die ersten, die sehr interessante und schöne Studien über die Bromprodukte der ungesättigten Fettsäuren des Leinöles und anderer trocknender Oele anstellten.

K. Hazura und A. Friedrich[2]) ließen in eine mit Schnee auf 0° C gekühlte Lösung von Leinölsäure (= Gesamtheit der Leinölfettsäuren) in Eisessig unter Umrühren tropfenweise Brom einfließen. Nach dem Absaugen und Trocknen auf einer Tonplatte war das Produkt fast weiß. Durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhielten sie Flocken vom Schmelzpunkte 174° C. Mit wenig heißem Benzol entzogen sie diesen Flocken eine geringe Menge einer syrupösen Verunreinigung und ermittelten alsdann den Schmelzpunkt des reinen Körpers zu 177°—178° C. Die chemische Analyse dieses reinen Produktes ergab folgende Zahlen:

	Br	C	H
Berechnet für $C_{18} H_{30} Br_6 O_2$:	63,33%	28,49%	3,99%
gefunden . . . . . :	63,50 „	28,79 „	4,01 „

Bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöste Leinölsäure entsteht hiemit ein festes Bromprodukt von der Zusammsetzung $C_{18} H_{30} Br_6 O_2$. Ein Tetrabromid wurde nicht erhalten.

K. Hazura[3]) löste 5 g Leinölsäuren in 20 ccm Eisessig, kühlte mit schmelzendem Eis auf 0° C und setzte

[1]) Kritische Zeitschrift für Chemie 1865, p. 563.
[2]) Monatshefte für Chemie 1887, 8. p. 162.
[3]) Monatshefte für Chemie 1887. 8. p. 268; Sitz. Ber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften zu Wien II. Abt. 1887.

dann 1 ccm Brom zu. Das abgesaugte feste Bromprodukt hatte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig den Schmelzpunkt = 176° C. Die Entstehung des bei 177° C schmelzenden Bromproduktes ist nicht durch weitere Bromierung von Linolsäuretetrabromid, sondern durch Addition von sechs Atomen Brom an ein Molekül Linolensäure zu erklären. Hazura legte diesem Körper deshalb den Namen Linolensäurehexabromid bei.

K. Hazura[1]) gibt ferner die Menge des erhaltenen Hexabromides aus den flüssigen Fettsäuren des Leinöles an. In die Lösung von 50 g Leinölsäure in 3 Ltr. Aether ließ er unter Kühlung 28 ccm Brom einfließen. Nach etwa $^1/_2$ Std. setzte die Ausscheidung eines festen Körpers ein, der nach zweitägigem Stehen von der Lösung filtriert wurde. Der filtrierte Körper war rein weiß, wog 20 g und schmolz bei 175° C. Er war also identisch mit Linolensäurehexabromid. Hazura fand somit eine Hexabromidzahl H. Z. = 40 der Leinölfettsäuren, woraus er einen Gehalt von 15% Linolensäure im Leinölsäuregemisch errechnete.

Später haben sich Otto Hehner und C. A. Mitchell[2]) mit der Bestimmung der Hexabromidzahl der trocknenden Oele befaßt. Sie lösten 0,2 – 0,3 g Leinölfettsäuren in 10 ccm Aether und Eisessig (2—3% Fettsäurelösung) und kühlten in verkorkter Flasche auf + 5° C. ab. Alsdann fügten sie tropfenweise Brom zu bis die Bromfarbe bestehen blieb, ließen hierauf 3 Std. stehen und filtrierten dann durch ein Soxhlet-Asbestrohr ab. Ausgewaschen wurde dann der Niederschlag nach einander mit gekühlter Essigsäure, Alkohol

---

[1]) Monatshefte für Chemie 1888. 9. p. 191 u. ff.; Zeitschrift für angew. Chemie 1888. p. 312 und 315; Sitz. Ber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaft. zu Wien 95. p. 463 und 472.

[2]) The Analyst 1898. 23. 310—318. Dez.; Chem. Revue 1899. Bd. 6. p. 54; C. B. 1899. I. p. 381; Journal Soc. Chem.-Ind. 18. p. 78; Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin 1908. p. 625; Seeligmann-Zieke, Handbuch d. Lack- u. Firnisindustr. p 302.

und Aether in Portionen von je 5 ccm. Im Wasserdampftrockenschrank wurde dann der weiße Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Leinölfettsäuren ergaben 20—26% in Aether kaum löslicher Verbindungen vom Schmelzpunkte 180—181° C; dieser Körper wurde mit dem von Hazura beschriebenen Hexabromid mit dem Schmelzpunkte 177° C für identisch angesprochen. Den Bromgehalt ihres Produktes fanden sie zu 50%, während das Hexabromid 63,3% Brom und das Tetrabromid 53,3% erfordern. Die hohe von Hazura gefundene Hexabromidausbeute (H.Z. = 40) erklärten sie sich dadurch, daß dem Produkt von Hazura Tetrabromid beigemischt sei. Für empfehlenswerter erachten es Hehner und Mitchell, nach der Behandlung der Fettsäuren mit Brom zu filtrieren, nur soweit auszuwaschen, um etwaiges Dibromid zu entfernen, dann zu trocknen, zu wägen und hierauf den Bromgehalt m zu bestimmen, aus dem sie den Gehalt an Hexabromid x nach der Formel:

$$\frac{63{,}3\ x.}{100} \cdot \frac{(100 - x)\ 53{,}3}{100} = m;\ \text{mithin}$$

x = 10 (m — 53,3) errechneten, wobei 63,3 resp. 53,3 der theoretische Bromgehalt des Hexa-, bezw. Tetrabromides bedeutet.

Endlich nahmen Hehner und Mitchell noch die Bromierung des Leinöles selbst vor. Zu diesem Zwecke lösten sie 1 — 2 g Leinöl in 40 ccm Aether, fügten wenige ccm Eisessig hinzu, kühlten die Lösung in einem mit Eis gefüllten Gefäß ab, setzten Brom zu und ließen das Gemisch über Nacht in Eis stehen. Anderen Tages zogen sie dann unter Saugen durch ein mit Putzleder überzogenes Rohr die Lösung über dem Niederschlage ab, wuschen viermal mit je 10 ccm Aether von 0° C nach und trockneten den Niederschlag im Kölbchen bis zur Gewichtskonstanz. Reine Leinöle lieferten 23,86% bis 25,80% und in Aether noch schwerer lösliche Bromverbindungen, deren Schmelzpunkt sie zu 143,5 — 144° C ermittelten und deren Bromgehalt 55,55 — 56,38% betrug.

Neben Hehner und Mitchell hat sich Lewkowitsch im Vereine mit seinen Assistenten John Walker und George Warburton[1]) ebenfalls mit der Bestimmung der Hexabromidzahl des Leinöles beschäftigt. Sie fanden unter Benützung der von Hehner und Mitchell[2]) angegebenen Methode die mittlere Hexabromidzahl des Leinöles zu 30,44 und eine mittlere Jodzahl von 181.

S. Fokin[3]) erhält aus mit Leinölfettsäuren unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Bromierungen stets 22 — 29% Hexabromsäuren und schließt sich der Meinung von Hazura an, daß dieses Bromprodukt durch Addition von Brom an die Linolensäure entsteht, nicht aber, wie A. Reformatski annimmt, durch Substitution und Addition von Wasserstoff bei der Linolsäure. S. Fokin nimmt endlich auf Grund der gefundenen Hexabromidmengen einen Gehalt von 22 — 25% Linolensäure im Leinöle an.

W. Fahrion[4]) fand 39,8 bezw. 39,9% Hexabromid der Leinölfettsäuren vom Schmelzpunkte 177° C.

Die mangelhafte Uebereinstimmung der Hexabromidausbeute aus Leinöl, die sich aus den Untersuchungen von Hazura, Hehner und Mitchell, Fokin, Walker und Warburton ergibt, erklärt Fahrion wie folgt: Die Menge der in Aether unlöslichen Bromprodukte fällt um so höher aus, je niedriger die angewandte Aethermenge und je höher der Bromüberschuß ist. Als Fahrion die Fettsäuren aus 1 g Leinöl in ca. 200 ccm Aether löste, schied sich auf Zusatz eines mäßigen Bromüberschusses im Laufe von 24 Std. 20,3% des Leinöles an Hexabromlinolensäure aus und zwar in Form kleiner, vollkommen weißer, kreisrunder Scheibchen, die scharf bei 177 — 178° C schmolzen. Die ätherische

---

[1]) The Analyst 27. 237. August 1902; Chem. Revue 1902. 9. p. 256; C. B. 1902 II. p. 826; s. a. Benedikt-Ulzer 1908, p. 626.

[2]) The Analyst, Dezember 1898.

[3]) Chem. Revue 1902. 9. p. 190; Führer durch die Fettindustrie No. 5 1902.

[4]) Ztschft. für ang. Chemie 1903. p. 1193—1201.

Lösung konnte Fahrion quantitativ ohne Filter abgießen; sie gab auch bei weiterem achttägigem Stehen mit einem großen Bromüberschuß keinerlei feste Ausscheidungen mehr. Als beim obigen Versuche die Aethermenge pro 1 g Leinöl auf 100 ccm vermindert wurde, schied ein mäßiger Bromüberschuß in 24 Std. 20,5% aus, wiederum in Form der Scheibchen vom Schmelzpunkte 177° C. Durch mehrtägiges Stehen der ätherischen Lösung mit einem größeren Bromüberschuß wurden weitere 14,4% feste Bromprodukte erhalten, die undeutlich in Nadeln krystallisierten und unscharf bei 170—176° schmolzen. Als schließlich Fahrion die Aethermenge auf 60 ccm pro 1 g Leinöl verminderte, schieden sich schon nach sechs Stunden 23,8% in Form weißer Nädelchen vom Schmelzpunkt 176—178° ab und auf Zusatz von mehr Brom ergab die ätherische Lösung in 2 Tagen eine weitere Ausscheidung von 11,2%, unscharf bei 170—175° schmelzend. Die Gesamtmenge der Ausscheidungen betrug somit beim zweiten Versuche 34,9%, beim dritten 35,0% des Leinöles oder 39,8% bezw. 39,9% der Leinölfettsäuren, also ein mit dem Hazura'schen sehr gut übereinstimmendes Resultat. Bei noch höherer Konzentration betrug schon die erste Ausscheidung 39,5% bezw. 46,3% des Leinöles. Den von Hehner und Mitchell zu 180—181° C. gefundenen Schmelzpunkt des Hexabromides hält Fahrion für zu hoch; d. h. durch zu rasches Erhitzen bedingt.

Rollet[1]) bromierte die Leinölfettsäuren in Eisessiglösung und erhielt eine Ausbeute von 10,8%. Das Bromprodukt krystallisierte er aus Benzol um und fand den Schmelzpunkt der schönen weißen krystallinischen Substanz zu 180—181° C.

E. Erdmann und F. Bedford[2]) arbeiteten präparativ quantitativ. Sie bromierten die Leinölfettsäuren in Eisessiglösung unter Anwendung einer Kältemischung. Das Bromprodukt wurde mit Aether durchgeschüttelt und dann auf Tonteller gestrichen. Hierauf wurde es mit warmem Essigäther von 60° C. wiederholt gewaschen bis es schneeweiß

[1]) Ztschrft. für physiol. Chemie 62. p. 1422.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1909. 42. 1. p. 1324.

war. Den Schmelzpunkt fanden sie zu 179° und die Hexabromidausbeute zu 41,63%, woraus sich 15,3% Linolensäure im Leinölfettsäuregemisch errechneten. Erdmann und Bedford bezeichnen diejenige Linolensäure, die das feste Hexabromid liefert, als α-Linolensäure.

Harry Jngle[1]) hat verschiedene Leinölsorten auf den Gehalt an Hexabromiden und deren Schmelzpunkt untersucht. Er arbeitete nach dem Verfahren von Hehner u. Mitchell, indem er das Leinöl in Aether-Eisessiglösung bromierte und bestimmte die Hexabromidzahl an echtem

Baltischem Leinöl zu H.Z. = 48,1 bezw. 47,5;
Kalkutta „ zu H.Z. = 39,1 „ 39,3;
Holländischem „ zu H.Z. = 36,9;
Englischem „ zu H.Z. = 40,0 und
La Plata „ zu H.Z. = 35,3 bezw. 33,7.

Seine Hexabromide zeigten den Schmelzpunkt von 140 -145° C. Nach Lewkowitsch[2]) liefern reine Leinöle bis zu 38% rohe hexabromierte Glyceride. Sorgfältig hergestellte Leinölfettsäuren liefern 30–42% Hexabromide, die bei 175- 180° C schmelzen.

Ein Leinöl mit der Jodzahl 186,4 ergab die Hexabromidzahl 24,17 und ein Leinöl mit der Jodzahl 190,4 ergab die H.Z. = 37,73.

Ubbelohde[3]) gibt die Hexabromidzahl von Leinölen im allgemeinen zu 23,86 bis 25,60% an.

Meister[4]) fand, daß ein reines Kalcuttaleinöl mit der Jodzahl 164,5 bei der Hexabromidprobe eine Ausbeute von 25,2%, zwei aus La Platasaat geschlagene Leinöle mit den Jodzahlen 161,1 und 160,2 die Hexabromidzahlen von 24,1 bezw. 22,3% ergaben.

H. Wolff[5]) untersuchte einige Leinöle unter anderem auch auf die Jod- und Hexabromidzahl und ermittelte in

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 344--345; C. B. 1911. I. p. 1448; Chem. Revue 1911. H. 5. p. 114.
[2]) Technologie der Fette u. Oele, Braunschweig 1905. I. p. 314 und II. p 33.
[3]) Handbuch der Oele und Fette, 1908 Bd. I. p 277.
[4]) Farb.-Ztg. 16. No. 1. p 17. (1910).
[5]) Farb.-Ztg. 16. p 120. (1910).

vier Fällen, daß

Leinöl I mit der J.Z. = 164 die H Z. = 25,8;
„ II „ „ J.Z. = 166 „ H.Z. = 33,9;
„ III „ „ J Z. = 161 „ H.Z = 27,3 und
„ IV „ „ J.Z = 157 „ H.Z = 32,0 ergab.

H. R. Procter und H G Bennett[1]) fanden die Hexabromidzahl eines Leinöles zu 25,0

Shermann und Falk[2]) fanden bei einem frischen Leinöl mit der Jodzahl 178 0 und der Hexabromidzahl 31,3 nach 8 Monate langem Stehen an der Luft die Jodzahl zu 139,4 und die Hexabromidzahl zu 32,8.

H. R. Jensen[3]) erstellte für einige Leinöle eine Anzahl analytischer Kennzahlen, wie Jodzahl, Hexabromidzahl etc.

	Grenzzahlen für reines Leinöl.	Im Labor. ausgepr. La Plata-Oel nach Absitzen u. Filtrieren.	Ein anscheinend reines Oel.
Jodzahl (Hanus)	172—200	175,6	176
Aetherunlösliche Hexabromide (Glyceride)	23—26%	44%	44,9%
Schmelzp. der Hexabromide .	—	118—141°	124—142,5°
Jodzahl der Fettsäuren . . .	179—210	180,5	183,3
Aetherunlösliche Hexabromide der Fettsäuren	29—31%	36,6%	34,9%
Schmelzpunkt d. Hexabromide	175—180°	176—178,5°	179—180°

Die Firma Dr. C. Niegemann[4]) G. m. b. H., Köln hat einen Hilfsapparat zur Bestimmung der Hexabromidzahl hergestellt, der aus einem etwa 200 ccm fassenden, stark-

[1]) Chem. Revue 1906 p 253; Journ. Soc. Chem. Ind. Band XXV. No. 16.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903 25. 711.
[3]) Journ. Pharm. 1911. 86. d; The Analyst, Bd. XXXVI. No 425; Chem. Revue 1911 p 223.
[4]) Chem. Ztg. 1911. No. 121. p 1131; Ch. Rev. 1911 p 258.

wandigen Erlenmeyerkolben besteht, auf welchem ein verschließbarer Tropftrichter zur Aufnahme des Broms aufgeschliffen ist. Die Hexabromidzahl wird im chemischen Institute obiger Firma nach Hehner und Mitchell bestimmt.

J. Marcusson[1]) erwähnt, daß die Versuche, die Bromierungsprobe zu einer quantitativen Reaktion auszugestalten, bis jetzt noch nicht von Erfolg gekrönt seien, weil die Ausbeuten je nach Ausführung der Bromierung starken Schwankungen unterworfen sind und weil auch bei gleicher Versuchsausführung Oele des gleichen Typs starke Abweichungen zeigen. So vermag Leinöl bei Bromierung nach Hehner und Mitchell Ausbeuten von 23- 38% zu liefern. Als qualitative Reaktion halten sie die Bromierungsprobe für sehr wertvoll. Man führt sie am besten nach Halphen[2]) aus.

---

[1]) Laboratoriumsbuch für die Industrie der Oele und Fette, (Halle 1911) p 72.

[2]) C. B. 1901. II. p 109.

I. Teil.

Die Hexabromide des Leinöles.

A. Vorversuche.

Ich begann damit, nach der von Hehner u. Mitchell[1]) vorgeschlagenen Methode die Menge der Hexabromide der Fettsäuren von Leinölen zu bestimmen. Der Bromierungsoperation ging also immer die Gewinnung der freien Fettsäuren aus dem Leinöle voraus.

Die Hexabromidmethode wurde ausgearbeitet an einem garantiert reinen holländischen Leinöle, geschlagen im Januar 1909.

Da in der einschlägigen Literatur nirgends präzise Angaben über die Herstellung von reinen Leinölfettsäuren zu finden waren, schlug ich vorerst folgendes Verfahren zu deren Gewinnung ein:

50 g Leinöl wurden mit 600 ccm einer frisch bereiteten, $\frac{N}{2}$-alkoholischen Kalilauge in einem Liter-Rundkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade während 2 Std. verseift unter Benützung von Siedesteinchen. Alsdann wurde der Alkohol der Seife am absteigenden Liebig-Kühler tunlichst abdestilliert, der Rückstand mit Wasser in eine geräumige Abdampfschale gespühlt und auf einem Gasofen unter häufigem Umrühren mit einem kräftigen Glasstabe bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Zur gänzlichen Entfernung des Alkohols wurde mit 1000 ccm Wasser aufgenommen und wieder zur Syrupkonsistenz eingedampft. Alsdann wurde die Schale samt Inhalt auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und hier zur vollständigen Trockene verdampft unter Zerdrücken der Seifenstückchen mit einem unten breit gedrückten Glasstabe. Das trockene Seifenpulver wurde dann mit 300 ccm heißen Wassers versetzt, bis zur Lösung erwärmt, in einen

[1]) Analyst. Dez. 1898. Bd. 23 p 310.

Scheidetrichter gespühlt und hier mit 5N-Schwefelsäure angesäuert. Die freien Fettsäuren wurden dreimal mit Aether ausgezogen, die ätherische Fettsäurelösung einmal mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Glaubersalz versetzt über Nacht stehen gelassen. Die Fettsäurelösung wurde sodann durch ein Faltenfilter in einen gewogenen 150 ccm Jenaer Erlenmeyerkolben abgelassen und der Aether vorsichtig auf dem Wasserbade abdestilliert. Glaubersalz wie Faltenfilter wurden mit Aether nachgewaschen. Der noch heiße, abgewischte Kolben wurde in einen Vacuum-Exsikkator gesetzt und hier die Fettsäuren unter vermindertem Drucke erkalten gelassen.

Aus den erhaltenen Fettsäuren stellte ich dann eine 4% ätherische Lösung her. Zum Bromieren wandte ich für jede Probe 50 ccm ätherische Fettsäurelösung an, versetzte diese mit 5 ccm Eisessig, kühlte dann auf + 5° C ab und gab aus einem Meßzylinderchen 2 ccm käufliches Brom, einen sehr beträchtlichen Bromüberschuß, portionenweise innerhalb 3—5 Minuten unter gutem Durchschütteln zu. Alsdann überließ ich das Reaktionsgemisch bei + 5° C 2 Std. sich selbst. Das abgeschiedene Bromid wurde dann auf einem nach K. Daniel hergestellten tarierten Asbeströhrchen an der Saugpumpe abfiltriert. Dann wurde mit 5 ccm Eisessig, hierauf mit 5 ccm Alkohol und schließlich mit 5 ccm Aether, sämtliche auf + 5° C gekühlt, nachgewaschen und stark abgesaugt. Die Hexabromide wurden dann 4 Std. bei 110° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Zwei Bromierungen wurden immer nebeneinander ausgeführt. Genaue Angaben über die Herstellung des Asbestfilters finden sich in einem späteren Teile vor.

Nachstehend einige auf diese Weise erhaltenen Hexabromidzahlen der Fettsäuren des holländischen Leinöles No. 1:

Tabelle I.

H.Z. =	35,90	und	36,40
	38,94		34,20
	51,28		47,22
	37,30		36,71
	39,37		42,61

Sämtliche Hexabromide waren nach dem Trocknen nicht weiß, sondern grau, gesintert und zusammengeschrumpft.

Der Gedanke an eine Verbesserung der Hexabromidmethode lag daher nahe.

Vor allem empfand ich die Zugabe des Broms aus dem Meßzylinderchen sehr unangenehm wegen des lästigen Geruches einerseits und andererseits war die Reaktion zwischen der Aether-Eisessigflüssigkeit sehr heftig, da gerade infolge Arbeitens mit dem Zylinderchen auf einmal zuviel Brom zugegossen wurde. Ich bediente mich daher später zum Zufließen des Broms einer Bürette mit exakt eingeschliffenem Glashahn und feiner Bürettenspitze. Die Teilung der Bürette begann möglichst weit unten, damit bei öfterer Benützung nicht zu viel Brom verloren ging. In diese Bürette gab ich für jede Probe nur 2 ccm Brom, die ich während 15 Minuten zur abgekühlten Fettsäurelösung unter fortwährendem Umschütteln derselben zufließen ließ. Nachdem 0,8 ccm Brom zugetropft waren, setzte bereits die erste Trübung ein; nachdem 1 ccm Brom zugegeben waren, befand sich im Kölbchen sehr viel voluminöser Niederschlag. Zum Schlusse befand sich über dem Bromprodukte eine tiefrotbraune Flüssigkeit. Folgende Tabelle zeigt, daß durch vorstehende Bromierungsart nicht nur durchschnittlich eine höhere Hexabromidzahl gefunden wurde als früher, sondern daß auch die einzelnen Bestimmungen unter sich etwas besser übereinstimmten. Diese Bestimmungen sind mit demselben holländischen Leinöl No. 1 ausgeführt wie jene der Tabelle I.

Tabelle II.

H. Z. =	43,65	41,38	2 Std. bei + 5° C gestanden
	42,12	41,54	
	41,90	42,16	
	41,48	41,28	
	41,00	41,12	1½ Std. b. + 5° C gestanden
	40,53	40,96	1 „ „ „ „
	38,53	38,16	½ „ „ „ „
	45,25	43,80	4 „ „ „ „
	45,86	45,30	4 „ „ „ „ .

Sämtliche nach Tabelle II erhaltenen Produkte filtrierten trotz des Saugens träge. Am Schlusse saugte ich 30 Minuten kräftig nach. Dadurch wurde dem Niederschlage noch eine gelbe Flüssigkeit entzogen. Am inneren Rande des konischen Siebröhrchenteiles haftete etwas weißer Niederschlag, der durch die Waschflüssigkeit in Lösung gegangen war. Vor dem Trocknen wurde das Siebröhrchen immer mit einem Tuche vorsichtig abgewischt. Nach dem Absaugen waren die Niederschläge rein weiß und ziemlich voluminös; nach 4stündigem Trocknen bei 110° C jedoch waren die Hexabromide größtenteils etwas zusammengeschrumpft und zeigten ein graues, gesintertes Aussehen. Die Schmelzpunkte einiger Bromprodukte wurden zwischen 178 und 184° C gefunden.

Die erste weitere Aufgabe erblickte ich in der Herstellung eines möglichst reinen und weißen Hexabromides. Ich hegte die Vermutung, daß die bis jetzt von mir hergestellten Fettsäuren die Unreinheit der Hexabromide bedingten und wurde in meiner Annahme noch durch Literaturangaben bestärkt, nach denen es schwer sein soll, reine Leinölfettsäuren zu gewinnen und ein Haupterfordernis bei deren Herstellung rasches und exaktes Arbeiten wäre. Deshalb schlug ich den folgenden

Neuen Weg zur Gewinnung von Leinölfettsäuren

ein, der mir einwandfreier zu sein erschien. Es wurden ca. 24 g Leinöl (genau gewogen) aus einem Wägegläschen in 8 Proben zu je ca. 3 g mit je 45 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge in 8 Porzellanschalen auf dem Wasserbade verseift. Die Seife wurde dann zur Trockene verdampft, was durch häufiges Umrühren und Zerdrücken der bereits fest gewordenen Seife mit einem unten breit gedrückten Glasstabe wesentlich befördert wurde. Es blieb dann ein hellgelbes Pulver zurück. Die erste trockene Seife wurde alsdann mit 50 ccm heißen Wassers aufgenommen und die Lösung dann quantitativ in einen Liter-Scheidetrichter gegeben. Mit weiteren 50 ccm heißem Wasser wurde die Schale vollständig gereinigt und

dieses Spühlwasser zur zweiten trockenen Seife gegossen und verfuhr dann weiter wie im ersten Falle. Die nun im Scheidetrichter vereinigten warmen Seifenlösungen, welche vollkommen klar waren, ließ ich auf Zimmertemperatur abkühlen, wodurch schwache Trübung eintrat, säuerte mit wenig überschüssiger 5-N-Schwefelsäure an und versetzte den Trichterinhalt ganz kurz in schwache Rotation. Die frei gemachten Fettsäuren wurden erschöpfend ausgeäthert, was nach dreimaligem Ausziehen mit je 100 ccm Aether der Fall war. Die gesamte ätherische fettsaure Lösung wurde alsdann mit je 150 ccm destilliertem Wasser zweimal ausgewaschen zur Entfernung etwa noch vorhandener Schwefelsäure. Nachdem das Waschwasser sorgfältig abgelassen war, resultierte eine klare, ätherische Fettsäure-Lösung, die mit ca. 70 g entwässertem Glaubersalz unter schwachem Schütteln zur vollständigen Trocknung über Nacht versetzt wurde. Der Aether wurde dann in einem 150 ccm tarierten Erlenmeyerkolben abdestilliert und Glaubersalz und Faltenfilter quantitativ gereinigt. Die letzten Spuren Aether jedoch, welche die Fettsäuren hartnäckig zurückhielten, wurden durch zweistündiges Darüberleiten eines kräftigen, durch Kalilauge gewaschenen und durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstromes über die Fettsäuren unter gleichzeitiger Erhitzung auf dem Wasserbade entfernt. Die Glasröhre, aus der der Wasserstoff nebst dem Reste des Aetherdampfes entwich, war an ihrem äußeren Ende zu einer Kapillare ausgezogen, um die mechanische Wirkung des Wasserstoffes zu erhöhen. Gleichzeitig sollte durch den Wasserstoff eine Oxydation vermieden werden. Die braungelben Fettsäuren wurden, nachdem der Kolben mit einem Tuche außen gereinigt war, noch heiß in einen mit Chlorcalcium beschickten Exsikkator gebracht und dieser stark evakuiert, wobei im Fettsäuregemisch einige Gasbläschen aufstiegen. Nach 4 Std. wurde rasch gewogen, wieder evakuiert und nach 3 Std. ebenfalls gewogen und so fortgefahren bis Gewichtskonstanz eingetreten war, was in der Regel nach zweimaligem Wägen der Fall war. Die Fettsäuren waren jetzt zum Teil fest geworden.

Nach dem soeben angeführten Schema stellte ich jetzt Leinölfettsäuren aus holländischem Leinöle No. I her und bereitete möglichst genau eine 4% ätherische Fettsäurelösung. Die Fettsäureausbeute ergab sich zu 91,52%. Zur Bestimmung der Hexabromidzahl der Fettsäuren kamen immer genau 50 ccm ätherische Lösung in Anwendung. Diese 50 ccm Lösung, die 1,99295 g Fettsäuren enthielten, wurden wieder mit 5 ccm Eisessig versetzt, auf + 5° C. gekühlt und nach Tabelle III mit 2 ccm käuflichem Brom während 20 Minuten aus der Bürette tropfenweise versetzt.

Tabelle III.

H.Z. No. 1.	48,64;	F = 177°;	Produkt innen weiß, oben grau, gesintert.
2.	48,21;	177;	Produkt innen weiß, oben grau, gesintert.
3.	47,05;	177;	Produkt innen weiß, oben grau, gesintert.
4.	47,46;	176;	Produkt gesintert durch die ganze Masse.
5.	46,53;	178;	Produkt sehr schön weiß.
6.	49,03;	176;	Produkt grau durch die ganze Masse.
7.	46,92;	177;	Produkt sehr schön weiß
8.	48,89;	176;	Produkt innen grau und gesintert.

Die Proben standen genau 2 Std. nach dem Bromieren. Die Waschflüssigkeit bestand ebenfalls in je 5 ccm Eisessig, Alkohol und Aether von + 5° C. Filtriert wurde unter schwachem Saugen; am Schlusse wurde noch 20 Minuten stark an der Pumpe gesaugt und das jetzt weiße Bromid drei Stunden bei 100 bis 110° C. getrocknet. Die Tabelle III besagt, daß es möglich ist, ein reines weißes Hexabromid zu gewinnen.

Brombestimmungen:

Um nun einen sicheren Schluß auf den Reinheitsgrad der Hexabromide No. 1—8 ziehen zu können, untersuchte ich verschiedene derselben auf ihren Bromgehalt. Sämtliche Brombestimmungen wurden nach Carius ausgeführt. Vor Beschickung der Bombe wurde das Linolensäurehexabromid in einer Achatreibschale aufs feinste pulverisiert und das Pulver 24 Std. im Exsikkator belassen.

No. 1 ergab einen Bromgehalt von 62,61 und 62,94%.
„ 4 „ „ „ „ 61,88 „ 62,10 „
„ 5 „ „ „ „ 63,11 „ 63,43 „
„ 7 „ „ „ „ 63,07%.
„ 8 „ „ „ „ 62,18 „ 62,57 „

Hexabromid No. 8 wurde vor Ausführung der Brombestimmung in ungepulvertem Zustande ca. 20 Minuten im Trockenschranke bei 100 bis 110° C. nachgetrocknet und dann über Nacht im Exsikkator stehen gelassen. Gesinterte Stückchen wurden im ungepulverten Zustande zur Analyse verwendet. Da der theoretische Bromgehalt des Linolensäurehexabromides von der Zusammensetzung $C_{18} H_{30} Br_6 O_2$ 63,33% beträgt, so war zu ersehen, daß die Hexabromide No. 1., 4. und 8. keine genügend reine Produkte darstellten. Beim Pulverisieren der Bromide und besonders der gesinterten war mir wiederholt ein scharfer, charakteristischer Estergeruch aufgefallen, der denselben entwich und ich vermutete daher, daß die esterartigen Bestandteile zum grauen Aussehen und dem Sintern der Bromide beitrugen. No. 5 und 8 waren aber tatsächlich reine Hexabromide. Die Fettsäuren konnten meines Erachtens nicht mehr die Schuld an der Erzielung der nicht genügend reinen Bromide tragen. Zuerst lag jetzt der Gedanke nahe, daß die Reinheit des verwendeten Broms einen Einfluß auf die Reinheit der Hexabromlinolensäure ausüben würde. Da ich zu allen bis jetzt ermittelten Hexabromidzahlen gewöhnliches käufliches Brom verarbeitet hatte, benützte ich jetzt für eine Reihe von Versuchen chemisch reines Brom.

Einfluß chemisch reinen Broms auf die Beschaffenheit des Linolensäurehexabromides.

50 ccm einer 4% ätherischen Fettsäurelösung (92,95% Fettsäureausbeute) = 1.9909 g Fettsäuren enthaltend wurden mit 5 ccm Eisessig versetzt und auf + 5° C. gekühlt. Zweistündiges Stehenlassen der bromierten Säuren bei + 5° C.

Waschflüssigkeit: 1. Eisessig, 2. Alkohol und 3. Aether zu je 5 ccm von + 5° C.

Tabelle IV.

a.) Zusatz von 2 ccm chemisch reinem Brom während 20 Minuten.

No. 9	H.Z. = 46,50;	Produkt	sehr schön weiß und porös.
10	47,44;	„	„ „ „ „ „
11	46,58;	„	grau und gesintert.
12	46,27;	„	sehr schön weiß und porös.
13	47,06;	„	außen grau u. hart, innen weiß
14	46,67;	„	grau und ganz gesintert.

Nachdem 0,7 ccm Brom zugetropft waren, konnte eine deutliche Trübung wahrgenommen werden, die sich rasch vermehrte. Als 0,8 ccm Brom zugesetzt waren, befand sich im Kölbchen ein sehr stark voluminöser Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte. Am Schlusse des Bromierens befand sich über dem Niederschlage eine tiefrotbraune Lösung. Das Filtrieren ging auch hier etwas träge; zuletzt wurde noch 30 Minuten kräftig abgesaugt und dann 4 Std. bei 100—110° C. getrocknet.

Hexabromid No. 11 wurde auf seinen Bromgehalt analysiert und wurde derjenige der gesinterten grauen Stücke zu 62,20% und jener des feinsten Pulvers zu 62,89% gefunden. Die gesinterten Stücke von No. 14 ergaben einen Bromgehalt von 61,92%.

Der Bromgehalt des Hexabromides No. 12 in Pulver wurde zu 63,15% ermittelt; dieses Produkt war also vollkommen rein erhalten worden.

b) Zusatz von 1 ccm chemisch reinem Brom während 15 Minuten.

No. 15	H.Z. = 47,42;	Produkt	grau und gesintert.
16	47,24;	„	außen grau, innen weiß.
17	46,81;	„	vollkommen weiß u. porös.
18	46,38;	„	grau und gesintert.
19	46,61;	„	„ „ „
20	47,09;	„	weiß und hart.

Es erschien mir damals als Notwendigkeit, mit möglichst wenig Brom zu arbeiten. Ueberdies geht aus den gefundenen Werten hervor, daß genügend Brom zum Ausfällen vorhanden war. Auch befand sich über dem Niederschlage im Kölbchen eine rotbraune Flüssigkeit. Ueber die nötige Brommenge mache ich später Angaben.

Das Resultat dieser Versuchsreihe war, daß die Anwendung chemisch reinen Broms keine wesentlich schöneren Produkte erzielen ließ, wie mit gewöhnlichem Brom, wenn gleich auch einige reine Hexabromide vorlagen.

Die Ursache des grauen, gesinterten Aussehens der unreinen Hexabromide wurde jetzt in den Waschflüssigkeiten gesucht. Daher studierte ich im folgenden Abschnitte den Einfluß des Eisessigs, Alkoholes und Aethers sowohl auf die Qualität als auch besonders auf die Quantität des Bromides.

Einfluß des Eisessigs, Alkohols und Aethers auf die Beschaffenheit der Hexabromide.

Für die folgenden Versuche wurden wieder je 50 ccm einer 4% ätherischen Fettsäurelösung aus dem holländischen Leinöle No. 1 verwendet, die 1,99509 g Fettsäuren enthielten.

Es wurde auf + 5° C. gekühlt und mit 1 ccm käuflichem Brom bromiert

1) Versuche mit Eisessig.

Waschflüssigkeit: Je 5 ccm Eisessig, Alkohol und Aether von + 5° C.

a) Zusatz von 5 ccm Eisessig zur ätherischen Fettsäurelösung.

Es wurden erhalten die Werte:

No. 21	H.Z. = 45,78;	F = 178° C;	Produkt innen weiß u. porös, außen gelblich.
22	46,19;	177;	Produkt innen weiß u. porös, außen gelblich.
23	46,50;		Produkt innen weiß u. porös, außen gelblich.
24	45,89;	177;	Produkt weiß u. porös.

b) Zusatz von 10 ccm Eisessig zur ätherischen Fettsäurelösung.

No 25	H Z. = 41,20;	F = 174° C;	Produkt größtenteils grau und gesintert.
26	42,91;		Produkt größtenteils grau und gesintert.
27	41,70;	178° C;	Produkt größtenteils grau und gesintert.
28	42,31		Produkt größtenteils grau und gesintert.

Die Bromausbeute von Hexabromid No. 25 in Pulverform betrug 62,75%.

c) Zusatz von 15 ccm Eisessig zur ätherischen Fettsäurelösung.

No. 29	H.Z. = 38,73;	F = 171° C;	Produkt grau u. gesintert.
30	38,47;	174;	„ „ „
31	38,03;	175;	„ „ „
32	38,97;	174;	„ „ „

Die Bromausbeute des fein pulverisierten Hexabromides No. 31 betrug 62,13%.

Die Bromprodukte No. 25—32 fielen sehr viel voluminöser aus als bei früheren Versuchen mit nur 5 ccm Eis-

essigzusatz zur Fettsäurelösung. Nachdem 0,8 – 0,9 ccm Brom zugegeben waren, trat schwache Trübung auf, die sich immer vermehrte bis am Schlusse des Bromierens sich ein sehr voluminöser Niederschlag im Kölbchen vorfand, der sich rasch zu Boden setzte. Nach 2 stündigem Stehen des ursprünglichen Niederschlages bei + 5° C konnte über demselben eine beträchtliche, sehr deutlich zu erkennende Nachfällung in Form großer Flocken konstatiert werden. Das Filtrieren ging gut von statten; durch das kräftige Absaugen schrumpfte der schön weiße Niederschlag zu einem kleinen Konus zusammen. Nach dem Filtrieren waren oben auf dem Niederschlage zahlreiche Bläschen zu sehen. Im Trockenschranke trat wieder der intensive Eisessiggeruch auf; die Niederschläge sinterten stark und wurden grau. Beim Zerdrücken der getrockneten Hexabromide, die ein konstantes Gewicht zeigten, mit einem Hornspatel auf einem Tonteller trat ganz deutlich für wenige Sekunden der schon früher erwähnte esterartige Geruch auf. Sogar dem pulverisierten Hexabromprodukt haftete noch ein schwacher Estergeruch an.

Vergleicht man nun die Hexabromidzahlen No. 21—24 mit No. 25—32, so ergibt sich, daß mit mehr Eisessigzusatz die Ausbeute an Hexabromid eine Veringerung erfährt; d. h. also, daß der Eisessig eine lösende Wirkung auf das Linolensäurehexabromid ausübte. Somit war für den schädlichen Einfluß des Eisessigs auf die Reinheit der Hexabromide einerseits und auf die Ausbeute derselben andererseits der sichere Beweis erbracht. Deshalb wurden die Bromierungen von jetzt ab nur mehr in ätherischer Lösung ausgeführt und auch beim Auswaschen Eisessig nicht mehr verwendet.

2) Versuche mit Alkohol als Waschflüssigkeit.

Waschflüssigkeit: a) 5 ccm 97% — Alkohol und
b) 3 mal je 5 ccm Aether von + 5° C.

No. 33	H.Z. =	48,59;	F = 177° C.
34		48,05;	
35		49,29;	
36		48,68;	177.

Die Niederschläge fielen in rein ätherischer Lösung sehr feinkörnig-krystallinisch aus und bedeutend rascher als mit Eisessigzusatz.

Die vier Hexabromide No. 33—36 waren vollständig rein weiß, innen porös, außen jedoch sehr hart und zeigten den normalen Schmelzpunkt. Das Filtrieren ging innerhalb 25 Minuten gut von statten.

Zum ersten Male konnten in obigem Falle nacheinander vier schöne vollkommen rein weiße Bromide hergestellt werden.

3) Versuche mit Aether als Verdünnungsmittel und Waschflüssigkeit.

Waschflüssigkeit: 5 mal je 5 ccm Aether von + 5° C.

Ich schlug hier folgendes neue Filtrierverfahren ein, das sich sehr gut bewährte:

Das mit einer möglichst dünnen und feinen Asbestschicht eingezogene und tarierte Siebröhrchen wurde auf eine Saugflasche aufgesetzt, ohne daß diese jedoch an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen war. Nach 2 stündigem Stehen des Niederschlages goß ich die rotbraune, über demselben stehende Flüssigkeit mittels eines Glasstabes vorsichtig durch das Filter ohne dasselbe zu verletzen. Mit den ersten 5 ccm Aether wurde nun der Niederschlag im Kölbchen aufgeschüttelt und wieder absitzen gelassen, was nach einigen Sekunden der Fall war. Der Waschäther färbte sich dadurch rotbraun. Dieser wurde sofort aufs Filter gegossen, als die ursprüngliche Bromflüssigkeit gerade durchgetropft war. Es wurde hierbei tunlichst vermieden, daß Niederschlag aufs Filter kam. Diese rotbraune Flüssigkeit fühlte sich nämlich nach dem Verdunsten des Aethers äußerst klebrig an und sollte wegen der Vollständigkeit des Auswaschens der Niederschläge möglichst durch das Filter hindurch getropft sein, ehe dieses mit dem eigentlichen Niederschlage selbst beschickt wird. Der Niederschlag sollte auch während des Filtrierens immer feucht sein. Mit der zweiten Portion

Waschäther wurde das Hexabromid gleichfalls aufgeschüttelt und möglichst vollständig aufs Filter gebracht. Mit der dritten und vierten Probe Aetherwaschflüssigkeit wurde das Kölbchen unter Zuhilfenahme einer sehr guten Federfahne quantitativ gereinigt, was sich verhältnismäßig leicht ausführen ließ und den Aether samt der geringen Menge Niederschlag wiederum aufs Filter gegeben, als gerade immer der letzte Waschäther durchgetropft war. Nach den dritten 5 ccm Waschäther hatte in den meisten Fällen das Hexabromid die gelbe Farbe verloren oder war höchstens an der Seite noch schwach gelb. Nach Zugabe des Restes des Aethers resultierte ein vollkommen weißer Körper. Jetzt erst wurde an die Saugpumpe angeschlossen und 1—2 Minuten stark abgesaugt, wodurch das Volumen des Niederschlages sich etwas veringerte. Außerdem wurde dem Niederschlage noch etwas hellgelbe Flüssigkeit entzogen. Der konische untere Teil des Siebröhrchens war nach dem Absaugen trübe beschlagen. Die Trübung rührte wahrscheinlich davon her, daß durch den Waschäther etwas Hexabromid in Lösung gegangen war, wovon sich nach dem Verdunsten des Aethers ein Teil am Glase ausschied. Das Filtrieren dauerte 15—30 Minuten; im Durchschnitte beanspruchte es 20 Minuten. Als das Siebröhrchen von der Saugpumpe abgenommen wurde, konnten oben auf dem Niederschlage viele kleine Bläschen beobachtet werden, die stark nach Aether rochen.

Wesentlich abhängig von der Dauer des Filtrierens war die Beschaffenheit des Asbestfilters, dessen Herstellung sich später angegeben findet.

Während des eigentlichen Filtrierens des Hexabromides mußte jegliches Saugen vermieden werden, da sonst infolge Kompaktwerdens des Bromides einmal das Auswaschen desselben sich sehr langsam vollzogen hätte und zweitens ein vollständiges Auswaschen unmöglich gewesen wäre.

Die Hexabromide No. 37—42 wurden 2 Std. bei 80° C. und dann noch eine Stunde bei 100—110° C. getrocknet, wodurch Gewichtskonstanz eingetreten war.

Sämtliche Bromide waren nach dem Trocknen sehr schön weiß und porös; nur beobachtete ich auf dem Nieder-

schlage eine sehr dünne, weiße, harte Kruste, die schwach grau gefärbt war. Das graue Häutchen scheint eine organische Bromverbindung von unbekannter Zusammensetzung zu sein. Die Schmelzpunkte fand ich zu 177° C. Endlich stimmten die Ausbeuten an Linolensäurehexabromid gut überein.

No. 37	H.Z. =	48,55.
38		48,08.
39		48,23.
40		48,59.
41		49,14.
42		48,66.

Der Beweis für die Reinheit der Hexabromide No. 37—42 wurde durch die Bestimmung des Bromgehaltes einiger derselben erbracht.

Die Brombestimmungen wurden wieder nach Carius ausgeführt und zwar wurde immer das auf seinen Bromgehalt zu prüfende Hexabromid zuvor in einer Achatreibschale aufs feinste pulverisiert, dann eine Stunde im Trockenschranke bei 90—100° C. nochmals nachgetrocknet und über Nacht im evakuierten Exsikkator erkalten lassen.

No. 37: 0,3250 g Hexabromid ergaben
0,4816 g AgBr = 63,10% Br.

„ 39: 0,3102 g Hexabromid ergaben
0,4604 g AgBr = 63,15 „ Br.

„ 41: 0,2194 g Hexabromid ergaben
0,3248 g AgBr = 63,00 „ Br.

„ 42: 0,2428 g Hexabromid
0,3608 g AgBr = 63,24 „ Br.

Aus den Resultaten dieser Brombestimmungen geht hervor, daß tatsächlich reine Linolensäurehexabromide vorlagen.

Versuche mit anderen Waschflüssigkeiten.

Meine bisherigen Versuche, die Hexabromidmethode zu verbessern, ergaben das Resultat, daß die Anwendung des Eisessigs wegen zu großer Lösefähigkeit und der da-

durch erzielten Unreinheit der Hexabromide zu verlassen ist, daß die Verwendung des Alkohols unter anderem auch wegen der Einwirkung des Broms auf ihn keine Vorteile bringt und daß allein Aether als Verdünnungs- und Waschflüssigkeit sowohl reine Bromide liefert, als das Filtrieren und Auswaschen erleichtert. Dagegen ist, wie ich mich überzeugte, das Hexabromid der Linolensäure auch in Aether nicht absolut unlöslich wenn auch weit schwerer als in Eisessig und Alkohol. Es wurden daher Versuche unternommen, ein Mittel zu finden, in dem es unlöslich ist. Als solche kamen Petroläther und Ligroin nicht in Betracht, da nach K. Farnsteiner[1]) darin nicht nur das Linolensäurehexabromid, sondern auch das Linolsäuretetrabromid nahezu unlöslich ist. Beim Bromieren der Leinölfettsäuren in Petroläther fallen also mit den Hexabromiden auch die Tetrabromide aus, welch letztere allerdings durch Aether in Lösung gebracht werden könnten. Ich behalte mir weitere Versuche nach dieser Richtung vor, obwohl vorauszusehen ist, daß man hiebei mehr Aether verwenden wird als bei meiner jetzigen Methode, so daß wahrscheinlich niedrigere Zahlen erhalten werden.

Ich stellte daher Versuche mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff an. Hiebei fand ich zwar, daß diese Mittel das Bromid der Linolsäure ebenfalls nicht fällen, daß aber das Hexabromid auch in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nicht unlöslich, sondern sogar in beiden Mitteln noch etwas löslicher ist als in Aether. Ich blieb daher bei der Anwendung des alkoholfreien Aethers als Verdünnungs- und Waschmittel.

Einfluß der Temperatur.

Wenn schon durch das Arbeiten mit der Bürette für einen langsamen Bromzusatz garantiert werden konnte, erschien mir doch die Reaktion zwischen Brom und ätherischer Fettsäurelösung bei + 5° C. noch zu heftig, weswegen ich einige Proben mit einer 4% Fettsäurelösung bei **0°** und **−10°** C anstellte.

[1]) Chem. Revue 1899. p 53.

1. Versuche bei 0° C.

Bei der Temperatur des schmelzenden Eises begann der Niederschlag etwas eher auszufallen als bei + 5° C. Die Reaktion des Broms war nun bedeutend schwächer geworden. Nach 2 stündigem Stehen war im Kölbchen geringe Nachfällung zu konstatieren. Das Filtrieren ging gut vor sich. Die Produkte waren nahezu einwandfrei.

2. Versuche bei — 10° C.

Diese Kühlung erschien mir als die zweckmäßigste, da einmal der Niederschlag schon früher als bei 0° C sandig auszufallen begann und das ausgewaschene Hexabromid oben keine Bläschen zeigte, weshalb nach 3 stündigem Trocknen bei 80° C. ein vollkommen weißes, poröses Produkt, das oben keine Kruste aufwies, gewonnen wurde. Der Niederschlag im Fällungskölbchen hatte eine höchst feinpulverige Struktur und setzte sich sehr rasch zu Boden. Eine Nachfällung konnte kaum beobachtet werden. Endlich brachte das Arbeiten bei der tiefen Temperatur insoferne eine Annehmlichkeit mit sich, als der unangenehme Bromgeruch während des Operierens kaum mehr wahrgenommen werden konnte im Gegensatz zu früher. Das Brom wurde sofort vom Aether verschluckt.

Einfluß der höheren Konzentration der ätherischen Fettsäurelösung auf die Hexabromidausbeute.

Zur Ermittlung dieser Verhältnisse wurde in 8%, 10% und 15% Fettsäurelösung gearbeitet. Bromiert wurde bei — 10° C mit 1 ccm käuflichem Brom.

1) 8% ige Fettsäurelösung.

25 ccm Lösung enthielten 2,0214 g Fettsäuren.

No.	43.	H.Z. = 49,63.
	44.	49,61.
	45.	50,48.
	46.	50,55.
	47.	50,76.
	48.	50,54.
	49.	50,75.
	50.	49,77.

Bei der 8%igen Fettsäurelösung fiel der Niederschlag bedeutend eher aus als bei der 4%igen Lösung. Als bei der 8%igen Lösung 35 Tropfen Brom = 0,35 ccm unter stetigem Umschütteln zugetropft waren, trat die erste Trübung auf, während dies bei der 4%igen Lösung erst nach Zusatz von 0,5—0,6 ccm Brom der Fall war. Das Hexabromid aus der 8%igen Fettsäurelösung hatte eine viel feinerkrystallinische Struktur wie jenes aus der 4%igen. Endlich war nach 2 stündigem Stehen des Niederschlages aus der konzentrierteren Säurelösung über demselben nur äußerst wenig Nachfällung zu bemerken.

Die Proben filtrierten innerhalb 20—25 Minuten sehr gut. Nachdem die vierten 5 ccm Waschäther durchgetropft waren, hatten einige Niederschläge noch ein schwach gelbliches Aussehen, weshalb ich auch hier fünf Proben Aetherwaschflüssigkeit in Anwendung brachte, damit das betreffende Hexabromid immer ganz ausgewaschen wurde.

Die nach No. 43 -50 erzielten Bromide waren alle schön weiß und porös und ergaben den normalen Schmelzpunkt von 177° C.

Die 8% ige Fettsäurelösung ergab eine höhere Hexabromidausbeute als die 4% ige.

2) 10%ige Fettsäurelösung.

20 ccm Lösung enthielten 1,9800 g Fettsäuren.

No. 51.	H.Z. =	50,61;	F = 177° C.
52.		50,28;	
53.		49,88;	177.
54.		50,67;	177.

Aus der 10%igen Lösung fielen die Bromide wiederum sehr fein krystallinisch aus und noch früher als bei der 8%igen Lösung. Nach dem fünfundzwanzigsten Tropfen Brom zeigte sich die erste Trübung. An den Wandungen des Kölbchens haftete natürlich auch etwas Niederschlag. Nach 2 stündigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches konnte noch eine minimale Nachfällung konstatiert werden. Das Auswaschen war hier etwas schwieriger wie in früheren Fällen, da es sich jetzt um eine konzentriertere Bromätherflüssigkeit handelte, die vollständig aus dem Niederschlage entfernt werden mußte. Die Hexabromide filtrierten hier etwas träger, waren jedoch nach dem Trocknen vollkommen weiß und poröse..

Die Höhe der Hexabromidzahlen der 10%igen Fettsäurelösung war nicht wesentlich verschieden von jener der 8%igen Lösung.

3) 15%ige Fettsäurelösung.

15 ccm Lösung enthielten 2,1896 g Säuren.

No. 55.	H.Z. =	50,80;	F = 177° C.
56.		50,40;	
59.		50,69.	

Das Arbeiten mit der 15%igen Fettsäurelösung ergab ebenfalls keine höhere Ausbeute an Bromiden. Ich entschloß mich jetzt nur mehr mit einer 10%igen Fettsäurelösung die weiteren Versuche anzustellen.

Einfluß der Art des Bromzusatzes auf die Hexabromidausbeute.

Zu diesem Zwecke befanden sich in der bereits beschriebenen Bürette für jede Probe immer nur 1 ccm käufliches Brom, das also beim Austropfen 100 Tropfen ergab. Die folgenden Versuchsreihen wurden immer mit 20 ccm einer 10%igen ätherischen Fettsäurelösung (entsprechend einem Gehalte von 1,9800 g Fettsäuren) angestellt, die auf —10° C gekühlt waren und dann mit 1 ccm Brom in der unten angeführten Weise versetzt wurden. Nach 2stündigem Stehen wurde filtriert und in bekannter Weise dann mit 5 Proben Aether zu je 5 ccm ausgewaschen. Getrocknet wurde alsdann wiederum 2 Stunden bei 80° C und hernach noch eine Stunde bei 100° C.

a) Zusatz von

1. 0,2 ccm Brom in einzelnen Tropfen und hierauf
2. 0,8 ccm Brom in „Doppeltropfen".

Zur gekühlten Fettsäurelösung ließ ich zuerst 20 Tropfen Brom so zufließen, daß nach jedem Tropfen der Hahn der Bürette verschlossen und die Flüssigkeit im Kölbchen vorsichtig einige Sekunden tüchtig umgeschüttelt wurde unter Kühlung. Jetzt schied sich bereits etwas feinpulveriger Niederschlag aus. Der Rest des Broms von 0,8 ccm wurde in Doppeltropfen zugesetzt, wobei nach jedem Doppeltropfen auch wieder der Bürettenhahn verschlossen und der Kölbcheninhalt umgeschüttelt wurde. Als im ganzen 0,8 ccm Brom zugesetzt waren, schien es, als ob aller Niederschlag ausgefallen wäre, da sich die Flüssigkeit jetzt rotbraun färbte, also Bromüberschuß vorhanden war. Am Schlusse der Bromierungsoperation wurde noch ca. 2 Minuten gut umgeschüttelt und hierauf 2 Stunden bei —10° C sich selbst überlassen. Die Bromierungsdauer für jeden einzelnen Versuch war ca. 22 Minuten.

Der Niederschlag begann nach dem jetzigen Bromierungsverfahren eher auszufallen als nach dem früheren. Auch war hier nur eine ganz unbedeutende Nachfällung zu beobachten.

No. 58. H. Z. = 49,88.
59. 50,01.

Die Hexabromide waren rein weiß und die Schmelzpunkte = 177° C.

b) Zusatz von

1. 0,5 ccm Brom in einzelnen Tropfen und hernach
2. 0,5 ccm Brom in „Doppeltropfen".

Die Bromierungsdauer war 30 Minuten und zwar entfielen auf die 50 Einzeltropfen 20 Minuten und die 25 Doppeltropfen 10 Minuten. Nach 2stündigem Ruhen des Niederschlages war keine Nachfällung über demselben zu bemerken.

No. 60.	H. Z. =	49,76;	F = 177° C.
61.		50,00;	177.
62.		49,87;	
63.		49,54;	177.
64.		50,12;	177.
65.		50,44;	
66.		49,91;	177.
67.		49,80.	

Alle Proben filtrierten sehr gut, waren trocken rein weiss und porös und zeigten den normalen Schmelzpunkt. Endlich stimmten die Resultate sehr gut überein.

c) Zusatz von

1. 0,75 ccm Brom in Einzeltropfen und alsdann
2. 0,26 ccm Brom in „Doppeltropfen".

No. 68. H. Z. = 49,70; F = 177° C.
69. 49,63; 177.

Die Bromierungsdauer betrug 35 Minuten. Die Produkte waren rein weiss und porös.

Die Ausbeuten erfuhren keine Erhöhung.

d) Zusatz von

1 ccm Brom in Einzeltropfen während 40 Minuten

No. 70. H. Z. = 49,99; F = 177° C.
71. 49,60; 177.

Die Produkte waren ebenfalls weiss und porös.

Auch hier erfuhr die Hexabromidzahl keine Erhöhung.

Diese Versuchsreihe (a — d) besagt, dass die Art der Bromierung, wie sie sich unter b angegeben findet, die zweckmäßigste ist, da keine sichtbare Nachfällung vorhanden war und die Bromierungszeit nicht zu lange währte.

Bei sämtlichen in meinem Untersuchungsgange von jetzt ab bestimmten Hexabromidzahlen wurden 0,5 ccm Brom in einzelnen Tropfen während 20 Minuten und die übrigen 0,5 ccm in Doppeltropfen innerhalb 10 Minuten in der angegebenen Weise zugesetzt.

Die neue Bromierungsmethode wurde nun zur Prüfung ihrer Brauchbarkeit auf eine frische 10%ige Fettsäurelösung angewandt und 12 Hexabromidzahlen ermittelt, die in nachstehender Tabelle sich finden.

Tabelle V.

20 ccm ätherischer Fettsäurelösung enthalten 1,9951 g Fettsäuren.

No. 72.	H. Z. = 50,37.	
73.	50,44.	
74.	50,04.	
75.	50,22.	
76.	49,75.	
77.	50.12.	
78.	50,33.	
79.	50,62.	
80.	50,68.	Neue Fettsäurelösung 20 ccm = 1,9954 g Fetts.
81.	50,46.	
82.	49,67.	
83.	50,06.	

Sämtliche Hexabromide hatten den normalen Schmelzpunkt von 177° C; sie waren sehr schön weiß und porös mit Ausnahme dreier Produkte, die oben eine ganz dünne, graue Kruste hatten. Im übrigen schien sich die neue Bromierungsart gut zu bewähren, da die einzelnen Resultate unter sich mit genügender Genauigkeit übereinstimmten und die Bromide rein waren.

Der Bromgehalt des Produktes No **76** wurde zu **63,07%** und jener des Hexabromides No. **80** zu **63,22%** gefunden.

Für die eigentliche Hexabromidmethode war jetzt noch ausständig das Studium der Löslichkeit des Linolensäurehexabromides in Aether, das Ausprobieren der nötigen Brommenge unter Anwendung des neuen Bromierungsverfahrens und die Ermittlung der für die vollständige Ausfällung der Bromide benötigte Zeit.

Einfluß der Mengen des Waschäthers auf die Ausbeute an Hexabromlinolensäure.

Zum Zwecke der Ermittlung des Löslichkeitsverhältnisses des Hexabromides in Aether arbeitete ich mit der 10%igen Fettsäurelösung, mittels deren die Resultate in Tabelle V zustande kamen und hielt genau jene Versuchsbedingungen ein mit Ausnahme der Waschflüssigkeit.

Diese bestand

1. in acht Proben Aether zu je 5 ccm von —10° C.

Die Hexabromidzahlen waren:

No. 84.	H. Z. = 48,72;	F = 177° C;	das Produkt war weiß u. porös
85.	49,07;	177 ; „	„ „ „ „ „
86.	48,86;	„	„ „ „ „ „
87.	48,31;	177 ; „	„ „ „ „ „

2. in zwölf Proben Aether zu je 5 ccm von —10° C.

No. 88. H.Z. = 47,68; F = 177° C; das Produkt war einwandfrei.
89. 47,90; „ „ „ „
90. 47,34; „ „ „ „
91. 47,81; 177; „ „ „ „

Die Hexabromidzahlen No. 84—91 bewiesen vollkommen eindeutig die Löslichkeit der Hexabromlinolensäure in Aether. Es ergab sich daraus der Schluß, mit möglichst wenig Aether-Waschflüssigkeit ans Ziel zu gelangen. Dies war jedoch nicht sehr leicht, da nicht vollkommen ausgewaschene Niederschläge beim Trocknen nicht rein weiß blieben, vielmehr meistens oben eine graue Farbe annahmen und nicht selten etwas sinterten. Bei Verarbeitung einer 8%igen ätherischen Fettsäurelösung gelang es verhältnismäßig einfach mit 5 Proben Waschäther zu 5 ccm ein einwandfreies getrocknetes Endprodukt zu bekommen; bei Gewinnung eines reinen Hexabromides aus einer 10%igen Fettsäurelösung dagegen mußte mit viel Sorgfalt zu Werke gegangen werden, um mit den fünf Waschätherproben ans Ziel zu gelangen, da in diesem Falle eine konzentriertere Bromätherflüssigkeit aus dem Niederschlage zu entfernen war.

Ermittelung der nötigen Brommenge.

Um nun endgültig über die nötige Brommenge einwandfreien Aufschluß geben zu können, bromierte ich in 10%iger Fettsäurelösung

1. mit 0,8 ccm,
2. mit 1,0 ccm,
3. mit 1,5 ccm und
4. mit 2,0 ccm käuflichem Brom.

Diese Versuche waren äußerst wichtig, da sich in der Literatur Aufzeichnungen finden, wornach die Hexabromidzahl eine Funktion der Brommenge wäre.

So erwähnt
W. Fahrion[1]). „Die Menge der Aether-unlöslichen Bromprodukte fällt nämlich um so höher aus, je niedriger die angewandte Aethermenge und je höher der Bromüberschuß ist."

Tabelle VI.

20 ccm der ätherischen Fettsäurelösung entsprechen 2,0310 g Fettsäuren.
(94,33% Fettsäureausbeute).

Zweistündiges Stehenlassen des Niederschlages bei —10° C.
Waschflüssigkeit: 5 Proben Aether zu je 5 ccm von —10° C.

1. 0,8 ccm Brom.

No. 92. H.Z. = 39,64; F = 177° C; das Produkt war einwandfrei.
93. 42,28; „ „ „ „
94. 40,44; 177; „ „ „ „
95. 41,23; „ „ „ „

Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt.

2. 1 ccm Brom.

No. 96. H Z. = 49,93; F = 177° C; das Produkt war rein weiß.
97. 50,29; „ „ „ „ „
98. 50,08; „ „ „ „ „
99. 50,54; 177; „ „ „ „ „

Ueber dem Niederschlage befand sich eine rotbraune Flüssigkeit.

3. 1,5 ccm Brom.

No. 100. H.Z. = 50,04; F = 177° C; das Produkt war einwandfrei.
101. 49,89; „ „ „ „
102. 50,01; 177; „ „ „ „
103. 50,42; „ „ „ „

Die Bromätherflüssigkeit über dem Niederschlage wies eine tief rotbraune Färbung auf.

[1]) Ztschr. f. ang. Chemie 1903. p. 1193 bis 1201.

4. 2 ccm Brom.

No. 104.	H.Z. = 50,33;		schönes Produkt.
105.	49,75;		„ „
106.	50,00;	F = 177° C;	„ „
107.	49,81;		„ „

Tiefrotbraune Farbe der über dem Niederschlage sich befindenden Lösung.

Das Resultat dieser vier verschiedenen Versuchsanordnungen (Tabelle VI) war, daß für 2 g reine Leinölfettsäuren die Quantität von 0,8 ccm Brom nicht ausreichte zur vollkommenen Ausfällung der Hexabromlinolensäure, daß jedoch 1 ccm Brom völlig genügte zur quantitativen Abscheidung des Hexabromides und daß endlich ein großer Ueberschuß an Brom (1,5 ccm und 2 ccm Brom für je 2 g Fettsäuren) keine höhere Ausbeute an Hexabromprodukt bedingte.

Somit war die Behauptung von W. Fahrion auf experimentellem Wege als irrig erwiesen.

Ermittelung der für die vollständige Abscheidung der Bromide benötigten Zeit.

Bis jetzt hatte ich als Ruhezeit des Niederschlages immer 2 Stunden eingehalten. Da aus meinen Versuchen über das Verhalten der Hexabromlinolensäure zu Aether deren Löslichkeit in demselben bis zu einem gewissen Grade, wie diese auch Fahrion richtig erkannt hatte, hervorging, mußten sinngemäß Proben angestellt werden, bei denen eine kürzere, bezw. längere Ruhezeit des Niederschlages nach dem Bromieren als die bis jetzt übliche zweistündige eingehalten wurden. Dazu bediente ich mich immer je 20 ccm einer 10%igen Fettsäurelösung (= 1,9753 g Fettsäuren), die bei —10° C mit 1 ccm Brom während 30 Minuten versetzt wurden.

Tabelle VII weist die diesbezüglichen Daten auf.

Tabelle VII.

Ruhen des Niederschlages nach dem Bromieren bei —10° C

1) ½ Stunde.

No. 108. H.Z. = 50,68.
109. 50,20.

2) 1 Stunde.

No. 110. H.Z. = 50,80.
111. 50,63.

3) 1½ Stunden.

No. 112. H.Z. = 50,84.
113. 51,37.

4) 2 Stunden.

No. 114. H.Z. = 51,51.
115. 51,16.
116. 51,31.
117. 51,75.

5) 2½ Stunden.

No. 118. H.Z. = 51,99.
119. 51,60.

6) 4 Stunden.

No. 120. H.Z. = 52,75.
121. 52,26.

7) 6 Stunden.

No. 122. H.Z. = 52,91.
123. 52,62.

8) 8 Stunden.

No. 124. H.Z. = 52,76.
125. 53,17.

9) 24 Stunden.

No. 126. H.Z. = 53,72.
127. 54,29.

Die Hexabromidzahl erhöhte sich also in dem Maße, als der Kölbcheninhalt nach dem Bromieren stehen gelassen wurde. Nach achtstündigem Stehen schien das Maximum an Ausbeute noch nicht erreicht zu sein. Für analytische Zwecke genügt ein zweistündiges Stehen des Niederschlages, da auch auf diese Weise gute Vergleichsresultate zustande gebracht werden können.

Die Hexabromidmethode war jetzt ausgearbeitet für 30 g Leinöl.

Für Untersuchungen von Leinölen auf Reinheit wäre es natürlich überflüssig, immer aus 30 g Leinöl die Fettsäuren herzustellen. Ich ging deshalb dazu über, mit 10 g Leinöl das gewünschte Ziel zu erreichen, stieß aber beim ersten Versuche schon auf Schwierigkeiten, was im nächsten Abschnitte zu ersehen ist.

Einfluß der Herstellung der Fettsäurelösungen auf die Höhe der Hexabromidausbeute.

Aus 10 g meines bis jetzt immer verarbeiteten holländischen Leinöles No. I stellte ich in üblicher Weise eine 10%ige ätherische Fettsäurelösung her.

Je 20 ccm derselben wurden mit 1 ccm Brom bei -10^0 C nach dem neuen Bromierungsverfahren versetzt.

Ich erhielt jetzt die vier Hexabromidzahlen:

No. 128. H.Z. = 47,38.
129. 47,02.
130. 47,60.
131. 47,27.

Zunächst konnte ich keinen Grund für den zu niedrigen Ausfall der Hexabromidzahlen angeben, da vollkommen korrekt gearbeitet worden war.

Die aufs Neue hergestellten Fettsäuren ergaben die Hexabromidzahlen:

No. 132. H.Z. = 49,62.
133. 49,00.
134. 49,21.

Mit den nächsten Fettsäuren wurden ermittelt:

No. 135. H.Z. = 47,00.
136. 47,22.
137. 47,55.

Angesichts dieser Resultate mußte man sich fragen, was wohl der Grund für die jetzige niedrigere Ausbeute an Hexabromid sei bei Verwendung von nur 10 g Leinöl. Zweifellos mußten die Fettsäuren die Schuld an jener Erscheinung tragen. Schon während meines ganzen Arbeitens fiel mir auf, daß die Fettsäureausbeute des holländischen Leinöles No. 1 trotz exaktesten quantitativen Arbeitens zwischen 91 und 94% schwankte.

Mein nächster Gedanke war, den unverseifbaren Anteil des Leinöles (Phytosterin etc.) aus den Fettsäuren zu entfernen, weswegen ich die vereinigte, auf Brunnenwassertemperatur gekühlte Seifenlösung mit Aether auszog. Der ätherische Auszug wurde dann mit destilliertem Wasser gewaschen, um in den Aether etwa übergegangene Seife wieder zu gewinnen. Das Waschwasser wurde dann zur Hauptseifenmenge gegeben und diese wie bekannt auf die Fettsäuren verarbeitet.

Die Hexabromidzahlen wurden jetzt gefunden zu:

No. 138. H.Z. = 49,80.
139. 50,26.
140. 49,62.
141. 50,06.

Aufs neue hergestellte Fettsäuren ergaben:

No. 142. H.Z. = 47,00.
143. 47,12.
144. 46,60.
145. 47,22.

Mit den nächsten Fettsäuren wurden gewonnen:

No. 146. H.Z = 50,59.
147. 50,04.

Der unverseifbare Anteil des Leinöles konnte somit nicht die Unregelmäßigkeiten und die zu kleine Ausbeute an Hexabromiden bedingen. Die Ursachen hiefür mußten naturgemäß jetzt in den Fettsäuren selbst gesucht werden. Die Fettsäuren mußten durch die vorgenommene Behandlung eine Veränderung oder Verminderung ihrer Menge erlitten haben, die erkannt werden mußten. Ein systematischer Untersuchungsgang sollte über diese Klippe hinweg verhelfen.

Die Seifenlösung aus ca. 10 g Leinöl wurde auf ein Volumen von möglichst genau 250 ccm gebracht. Zum Ausfällen der Fettsäuren genügten 20 ccm 5-N Schwefelsäure. Die gesamte ätherische Fettsäurelösung betrug genau 200 ccm und wurde einmal mit Wasser nachgewaschen.

Es wurden erhalten die Hexabromidzahlen:

No. 148. H.Z. = 46,53.
149. 47,10.
150. 46,75.
151. 46,38.

Als ich hierauf das Volumen der aus 10 g erhaltenen gelösten Seife auf 200 ccm veringerte, mit 200 ccm Aether die Fettsäuren auszog und die Fettsäurelösung mit 60 ccm Wasser durchschüttelte, kam ich zu den Hexabromidzahlen:

No. 152. H.Z. = 51,70.
153. 51,38.
154. 51,19.
155. 51,58.

Die nächsten Fettsäuren wurden in analoger Weise gewonnen, wie die vorhergehenden, nur wurde mit 20 ccm Wasser ausgewaschen.

Die Hexabromidzahlen waren jetzt:

No. 156. H.Z. = 48,14.
157. 48,66.
158. 48,90.

Das Volumen der aus 10 g Leinöl gewonnenen, gelösten Seife wurde nun zu 180 ccm angenommen; die mit 20 ccm 5-N Schwefelsäure freigemachten Fettsäuren wurden mit 140 ccm Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit 10 ccm Wasser gewaschen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

No. 159. H Z. = 50,33.
160. 50,82.
161. 50,61.

Beim nächsten Versuche wurde die ätherische Fettsäurelösung nicht mehr mit Wasser nachgewaschen. Die Seifenlösung nahm wiederum ein Volumen von 180 ccm und die ätherische Fettsäurelösung ein solches von 140 ccm ein.

Die Hexabromidzahl wurden jetzt gefunden zu:

No. 162. H.Z. = 51,18.
163. 51,61.
164. 51,37.

Die Versuchsanordnung schien jetzt die richtige zu sein. Zum Beweise hiefür stellte ich nacheinander sechs neue ätherische Fettsäurelösungen nach obigen Angaben her. Die einzelnen Hexabromidzahlen stimmten gut überein und bewegten sich in den Grenzen von 51,16—51,79. Bei zwei Proben wurde der unverseifbare Anteil des Oeles berücksichtigt; die Ausbeute an Hexabromid erfuhr jedoch hiedurch praktisch keine Erhöhung.

Auf Grund dieser Ergebnisse war mir klar, daß das Waschwasser die Leinölfettsäuren veränderte und zwar vermutlich im Sinne einer Hydrolyse. Interessant war mir noch der Befund, daß die Ausbeute an Leinölfettsäuren dann höher ausfiel, wenn deren ätherische Lösung mit Wasser ausgewaschen wurde.

In diesem Falle waren die Fettsäureausbeuten:

94,02 %
93,83 „
93,94 „
94,21 „ etc.

Wurde die ätherische Fettsäurelösung dagegen nicht mehr nachgewaschen, so ergaben sich die Ausbeuten an Fettsäure zu:

92,69 %
93,05 „
92,87 „
92,94 „ etc.

Das Auswaschen der ätherischen Fettsäurelösung war aber vollständig überflüssig, da das Resultat der Prüfung auf etwa vorhandene Schwefelsäure in den Fettsäuren in zehn untersuchten Fällen negativ war.

Die nächsten Versuche sollten ein erschöpfendes Bild über die Maximalausbeute an Linolensäurehexabromid durch mehrtägiges Stehenlassen des Reaktionsproduktes unter Kühlung ergeben bei Verwendung von reinen Fettsäuren aus 10 g Leinöl.

Es wurde natürlich mit einer 10 %igen Fettsäurelösung gearbeitet.

Zweistündiges Ruhen des Reaktionsproduktes bei —10° C.

No. 165. H.Z. = 51,60.

Vierundzwanzigstündiges Ruhen bei —10° C.

No. 166. H.-Z. = 54,32.

Achtundvierzigstündiges Ruhen bei —10° C.

No. 167. H.Z. = 54,70.

Zweiundsiebzigstündiges Ruhen bei 10° C.

No. 168. H.Z. = 54,54.

Mit einer weiteren 10%igen ätherischen Fettsäurelösung konnten gewonnen werden die Werte bei

Zweistündigem Ruhen bei —10° C.

No. 169. H.Z. = 51,12.

Vierundzwanzigstündigem Ruhen bei 10° C.

No. 170. H.Z. = 53,80.

Achtundvierzigstündigem Ruhen bei —10° C.

No. 171. H.Z. = 54,03.

Zweiundsiebzigstündigem Ruhen bei —10° C.

No. 172. H.Z. = 54,79.

Vergleichshalber stellte ich noch zwei 15%ige ätherische Fettsäurelösungen aus den gewonnenen Fettsäuren von 10 g Leinöl her, bestimmte darin je eine Hexabromidzahl, stellte dann aus der 15%igen Lösung eine 10%ige, bezw. eine 8%ige und schließlich noch eine 4%ige Lösung her und bestimmte in jeder Säurelösung nach 2 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches je eine Hexabromidzahl.

15%ige ätherische Fettsäurelösung.

No. 173. H.Z. = 51,98.
174. 51,56.

10%ige ätherische Fettsäurelösung.

No. 175. H.Z. = 51,60.
176. 51,13.

8%ige ätherische Fettsäurelösung.

No. 177. H.Z. = 50,90.
178. 51,00.

4%ige ätherische Fettsäurelösung.

No. 179. H.Z. = 50,41.
180. 50,90.

Auch hieraus ergibt sich wieder das Arbeiten mit einer 10%igen Lösung als das zweckmäßigste, da mit der 15%igen Lösung praktisch nicht mehr Ausbeute erzielt wurde und diese minimale Erhöhung der H.Z. bei der 15%igen Lösung in den Rahmen des Versuchsfehlers zu fallen kommt.

Bromidausbeute.

Einfluß der Art der Verseifung auf die ~~Bromausbeute.~~

Die verschiedenen Autoren, die über das Hexabromid des Leinöles Untersuchungen angestellt haben, unterließen es in ihren Publikationen nähere Angaben über die Herstellung der verwendeten Leinölfettsäuren zu machen. Nur Lewkowitsch[1]) berichtet über die Gewinnung von Säuren aus Fetten und Wachsen.

Gerade dieses Moment erschien mir schon zu Beginn meiner Untersuchungen als sehr wichtig. Im nachfolgenden sind eine Reihe diesbezüglicher Verseifungsversuche angeführt. Für sämtliche Fälle wurde die Bromierung mit 20 ccm einer 10% ätherischen Fettsäurelösung vollzogen nach dem neuen Bromierungsverfahren.

a) Zuerst wurden die Leinölfettsäuren genau nach den Angaben von Lewkowitsch hergestellt: 50 g Leinöl wurden mit 40 ccm kaustischer Kalilösung (s= 1,4) und 40 ccm starkem Alkohol auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale unter beständigem Rühren verseift, bis die Seife dick geworden war. Diese wurde alsdann in 1000 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung über freiem Feuer gekocht, um den Alkohol zu verjagen. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die Seife alsdann zersetzt und erwärmt, wodurch sich die freien Fettsäuren als klare, ölige Masse auf der wässerigen Lösung absetzten. Letztere wurde mittels eines Hebers abgezogen und die Fettsäuren mehrmals mit heißem Wasser gewaschen zur Entfernung der Mineralsäure. Die die Fettsäuren enthaltende Schale wurde nochmals aufs

[1]) Technologie der Fette und Oele, Braunschweig 1905 I. Bd. p 64.

Wasserbad gebracht und alsdann die warmen flüssigen Fettsäuren durch ein trockenes Faltenfilter im Heißwassertrichter in einen tarierten Kolben filtriert und alsdann eine 10%ige ätherische Fettsäurelösung bereitet.

Die mit diesen Fettsäuren ermittelten Hexabromidzahlen waren in zwei verschiedenen Verseifungsfällen:

1. No. 181. H. Z. = 46.50.
   182. 46.08.
2. No. 183. H. Z. = 41.88.
   184. 42.39.

Die Leinölfettsäuren nach Lewkowitsch hatten zweifellos während der Herstellung nicht unwesentliche Veränderungen erfahren.

b) Gewinnung von Leinölfettsäuren durch Verseifung von je 3,5 g Leinöl in 3 Proben in der Abdampfschale mit je 45 ccm N-alkoholischer Kalilauge.

Die dicke Seifenlösung hatte ein Volumen von 250 ccm. Mittels 40 ccm 5 N-Schwefelsäure wurden die Fettsäuren frei gemacht und diese mit 150 ccm Aether aufgenommen. Die Fettsäurelösung wurde nicht gewaschen.

Die Hexabromide waren:

No. 185. H. Z. = 50,04.
186. 50,46.

c) Verseifung mit je 45 ccm 2 N-alkoholischer Kalilauge in der Abdampfschale.

Volumen der sehr dicken Seifenlösung = 350 ccm.
80 ccm 5 N-Schwefelsäure. Fettsäureausbeute 95,18%.
150 ccm ätherische Fettsäurelösung.

Hexabromidzahlen:

No. 187. H. Z. = 49,49.
188. 49,80.

d) Verseifung mit je 45 ccm 3 N-alkoholischer Kalilauge in der Abdampfschale.

Volumen der Seifenlösung = 400 ccm.
120 ccm 5 N-Schwefelsäure.
150 ccm ätherischer Fettsäurelösung.

Die Fettsäuren hatten eine dunklere Farbe als die, welche beim Verseifen mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge erhalten wurden. Auch war der Geruch der jetzigen Fettsäuren nicht mehr so angenehm mild wie sonst.

Hexabromidzahlen:

No. 189. H. Z. = 48,73.
190. 48,39.

Verseifungsversuche im Rundkolben:

e) Verseifung von ca. 10 g Leinöl mit 135 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge im Rundkolben während 2 Stunden.

Eindampfen der alkoholischen Seife in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene.

180 ccm Seifenlösung.
20 ccm 4 N-Schwefelsäure.
140 ccm ätherische Fettsäurelösung.
Fettsäureausbeute = 93,77%.

No. 191. H. Z. = 49,46.
192. 49,82.

f) Verseifung mit 135 ccm N-alkoholischer Kalilauge im Rundkolben während 2 Stunden.

200 ccm Seifenlösung.
40 ccm 5-N-Schwefelsäure.
140 ccm ätherische Fettsäurelösung.
93,72% Fettsäureausbeute.

No. 193. H. Z. = 48.87.
194. 49,28.

g) Verseifung mit 135 ccm 2 N-alkoholischer Kalilauge im Rundkolben während 2 Stunden.

93,84% Fettsäureausbeute.
Scharfer Beigeruch der Fettsäuren.

No. 195. H. Z. = 48,50.
196. 48,11.

h) Verseifung mit 135 ccm 3 N-alkoholischer Kalilauge im Rundkolben während 2 Stunden.

94,27% Fettsäureausbeute.

Scharfer Beigeruch der Fettsäuren.

No. 197. H. Z. = 46,39.
198. 46,64.

i) Verseifung mit 135 ccm 2 N-alkoholischer Kalilauge im Rundkolben während 3 Stunden.

93,86% Fettsäureausbeute.

No. 199. H. Z. = 47,30.
200. 47,75.

Bei diesen Verseifungsversuchen hatte sich gezeigt, daß mit der Aenderung der Versuchsbedingungen sich auch die Hexabromidzahl ändert. Je konzentrierter die zur Verseifung angewandte alkoholische Kalilauge war, umso niedriger wurden die Hexabromidzahlen gefunden. Der Schluß, der daraus gezogen werden konnte, war der, daß die Fettsäuren durch Verseifung mit konzentrierter Lauge zum Teil eine Veränderung erlitten hatten, die dann in der Hexabromidzahl zum Ausdruck gelangte.

Es ist also durchaus nicht gleichgültig wie verseift wird, wenn richtige Vergleichsdaten gefunden werden sollen. Die Verseifung im Rundkolben und die nach Lewkowitsch sind, wie sich ergab, für die Zwecke der Bestimmung der Hexabromidzahl unbrauchbar. Es kommt hier nur die eine Art von Verseifung mit $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Kalilauge in der Abdampfschale in Betracht. Werden Leinölfettsäuren nach der von mir eingeschlagenen Methode gewonnen, so liegen Säuren vor, wie sie reiner zur Zeit kaum erhalten werden, denn die Hexabromidzahl derselben ist die bis jetzt höchst erreichte und die Acetylzahlen dieser Säuren aus vier verschiedenen, frischen, rohen Leinölen lagen zwischen 0,8 und 1,6. Diese Acetylzahlen sind als sehr niedrig zu betrachten.

Die kalte Verseifung wäre hier unzweckmäßig, da der Alkohol der Lauge ganz entfernt werden müßte, was nur durch Abdestillieren, bezw. Eindampfen der Seife bis zur Trockne geschehen könnte. Dann läge eben der übliche Fall vor

Anläßlich dieser von mir gemachten Beobachtungen über die Verseifung möchte ich darauf hinweisen, daß ein Grund für die bestehenden Widersprüche über die Größe der Hexabromidzahl reiner Leinöle gerade in der Art der Verseifung zu suchen sein dürfte.

Was die chemische Seite der Veränderung der Fettsäuren mit der Aenderung der Konzentration der Kalilauge anlangt, so können hier nur die Vermutungen ausgesprochen werden, daß etwa Hydrolyse, Umlagerungen, Polymerisation oder Oxydation eingetreten sei. Die eingehende Bearbeitung dieses Gebietes wäre recht wünschenswert.

Bestimmung des Schmelzpunktes der Hexabromide.

Zur Prüfung der Hexabromide auf ihre Reinheit wurde die Bestimmung des Schmelzpunktes ausgeführt. Nach den Mitteilungen der verschiedenen Autoren soll sich der Verflüssigungspunkt zwischen 174° und 181° C. bewegen. K. Hazura und A. Friedrich[1]) kristallisierten das Hexabromid aus Eisessig um und fanden dann den Schmelzpunkt zu 174° C. Dieser bei 174° C schmelzenden Substanz entzogen sie durch Extraktion mit wenig heißem Benzol eine geringe Menge einer syrupösen Verunreinigung. Das so gereinigte Produkt krystallisierten sie dann aus heißem Benzol um und fanden dann den Schmelzpunkt zu 177° C.

Hehner und Mitchell[2]) fanden den Schmelzpunkt des Hexabromides zu 180—181° C.

W. Fahrion[3]) gibt den Schmelzpunkt des Linolensäure-Hexabromides zu 177—178° C an. Er hält den Wert von 180—181° C, wie ihn Hehner und Mitchell erhielten, für zu hoch, bezw. durch zu rasches Erhitzen bedingt.

E. Erdmann und F. Bedford[4]) erhielten als Schmelzpunkt des Hexabromides 179° C und machten zugleich auf vorsichtiges Erhitzen aufmerksam.

[1]) Monatsh. f. Chemie 1887. 8. p. 162.
[2]) C. B. 1899. I. p. 381.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1903. p. 1200.
[4]) Berichte 1909; 42. p. 1328.

Mir erschien diese Differenz von 7° zu groß, um hieraus auf den Reinheitsgrad des Hexabromides genügend schließen zu können. Ich versuchte daher den richtigen Schmelzpunkt möglichst genau zu finden. Dieser konnte natürlich nur mit einem reinen Präparat ermittelt werden, weswegen ich eine größere Menge des Hexabromides umkrystallisierte. Ich griff zunächst zum Eisessig. Das Hexabromid löst sich verhältnismäßig leicht im heißen Eisessig und scheidet sich beim Erkalten in schönen weißen Flocken aus. Die heiße Eisessiglösung wurde durch ein Faltenfilter gegossen. Das am Büchner'schen Trichter abfiltrierte Krystallisationsprodukt wurde zweimal mit kaltem Eisessig unter schwachem Absaugen gedeckt und zum Schlusse noch zweimal mit Aether nachgewaschen. Nach kräftigem Absaugen resultierte ein sehr schöner weißer Körper, der bei 100° C zwei bis drei Stunden getrocknet wurde. Nach dem Trocknen war das anfangs so schöne Hexabromid völlig grau geworden. Von dieser grauen Substanz bestimmte ich dann deren Schmelzpunkt mit Hilfe des Apparates nach Angaben von Gattermann[1]).

Sechs Bestimmungen ergaben:

F = 181°; 180°; 179°; 180—181°; 178° und 182° C.

Das Linolensäurehexabromid schmolz unscharf zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit.

Für Krystallisationszwecke erwies sich also der Eisessig wegen der teilweisen Unreinheit der erhaltenen Bromide ebenfalls als unbrauchbar.

Ein anderes Lösungsmittel, Benzol, sollte zum gewünschten Ziele führen. Das Hexabromid ist in Benzol um ein beträchtliches schwerer löslich als im Eisessig. Aus viel heißem Benzol schied sich beim Erkalten eine höchst feinpulvrige schneeweiße Masse aus, die filtriert, mit Benzol ausgewaschen und zwei bis drei Stunden bei 100°—110° C getrocknet wurde. Jetzt resultierte eine vollkommen weiße pulvrige Substanz. Unter Benützung des oben angegebenen

[1]) Die Praxis des organisch. Chemikers; 7. Aufl. 1905. p. 66. Fig. 49.

Apparates ergaben sich zehn Schmelzpunkte zu 177—178° C, bezw. 178—179° C bei vorsichtigstem Erhitzen. Bei raschem Erhitzen erhielt ich nicht selten den Schmelzpunkt 180—182° C.

Das einmal aus Benzol umkrystallisierte Hexabromid wurde jetzt ein zweites Mal aus Benzol umkrystallisiert. Die Schmelzpunkte bewegten sich dann zwischen 177—178° C, erfuhren also keine Aenderung mehr. Der geschmolzene Körper war farblos.

Nun bediente ich mich noch eines zweiten Apparates nach Angaben von Gattermann[1]).

Mein Normalthermometer hatte eine sehr kleine Quecksilberkugel. Die Skala begann erst bei 130° C und hatte $^1/_5$ Gradteilung. Das untere Ende des mit der Subtanz beschickten Schmelzpunktbestimmungsröhrchens wurde an der Mitte der Quecksilberkugel angebracht. Vorsichtig wurde mittels einer kleinen Bunsenflamme unter öfterem Umrühren der konzentrierten Schwefelsäure auf 160° C erhitzt. Von hier ab steigerte ich die Temperatur von 2° zu 2° und hielt jedesmal die betreffende Temperatur eine Minute lang inne unter Hoch- und Niederbewegen des aus einem Glasstabe hergestellten Rührers. Ab 175° C wurde nun äußerst langsam weiter erhitzt bis die Substanz eben schmolz. Mittels dieses Verfahrens schmolz sowohl das einmal wie das zweimal aus Benzol umkrystallisierte Hexabromid scharf bei 177° C in sich zusammen zu einer farblosen Flüssigkeit.

Ab Hexabromid No. 39 wurde der Schmelzpunkt derselben nach der oben erwähnten Weise ermittelt und tatsächlich zu 177° C gefunden. Das geschmolzene Produkt war in den meisten Fällen fast farblos.

Elementaranalysen.

Wenn schon die Ermittlung des Bromgehaltes und der Schmelzpunkt einen sicheren Schluß auf die Reinheit des Hexabromides ziehen lassen, so möchte ich doch nicht ver-

[1]) Ebendaselbst p. 68. Fig. 52.

säumen, im nachfolgenden die gefundenen Resultate einer vollständigen Elementaranalyse verschiedener Hexabromide anzuführen.

Zuvor wurden die fein pulverisierten Substanzen zwei Stunden bei 85° C nachgetrocknet und über Nacht im evakuierten Exsikkator erkalten lassen.

1) Hexabromid, einmal aus Benzol umkrystallisiert.

I. 0,2984 g Substanz lieferten
0,3128 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.

II. 0,1634 g Substanz lieferten
0,1701 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.

III. 0,2779 g Substanz lieferten
0,2914 g CO_2 und 0,1018 g H_2O.

IV. 0,1854 g Substanz lieferten 0,2760 g AgBr.

V. 0,2468 g Substanz lieferten 0,3679 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{18}H_{30}Br_6O_2$
C	28,58	28,39	28,59			28,49
H	4,11	4,05	4,07			3,99
Br				63,22	63,41	63,33.

2) Hexabromid, zweimal aus Benzol umkrystallisiert.

I. 0,4022 g Substanz lieferten
0,4208 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

II. 0,3125 g Substanz lieferten
0,3256 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

III. 0,2884 g Substanz lieferten
0,3024 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.

IV. 0,2666 g Substanz lieferten 0,3968 g AgBr.

V. 0,1987 g Substanz lieferten 0,2956 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{18}H_{30}Br_6O_2$
C	28,53	28,41	28,59			28,49.
H	4,09	3,92	4,17			3,99.
Br				63,33	63,30	63,33.

Daraus folgt, daß die sowohl einmal als auch zweimal aus Benzol umkrystallisierten Körper vollkommen reine Hexabromide waren.

3) Hexabromid No. 162.

I. 0,2674 g Substanz lieferten 0,2873 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.

II. 0,2448 g Substanz lieferten 0,2581 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

III. 0,2095 g Substanz lieferten 0,3109 g AgBr.

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{30}Br_6O_2$
C	28,62	28,71		28,49
H	4,17	4,04		3,99
Br			63,17	63,33.

4) Hexabromid No. 163.

0,29998 g Substanz lieferten 0,4472 g AgBr = **63,46**% Brom.

5) Hexabromid No. 164.

I. 0,2880 g Substanz lieferten 0,3048 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

II. 0,2992 g Substanz lieferten 0,3153 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.

III. 0,1662 g Substanz lieferten 0,2461 g AgBr.

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{30}Br_6O_2$	
C	28,86	28,74		28,49	
H	4,00	4,21		3,99	
Br			63,00	63,33.	

6) Hexabromid No. 167.

I. 0,3331 g Substanz lieferten
0,3514 g CO_2 und 0,1230 g H_2O
II. 0,2212 g Substanz lieferten
0,2324 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.
III. 0,2522 g Substanz lieferten 0,3764 g AgBr.

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{30}Br_6O_2$	
C	28,76	28,65		28,49	
H	4,10	4,15		3,99	
Br			63,50	63,33.	

7) Hexabromid No. 174.

I. 0,3402 g Substanz ergaben
0,3570 g CO_2 und 0,1248 g H_2O.
II. 0,1882 g Substanz ergaben
0,1953 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.
III. 0,2014 g Substanz ergaben 0,2996 g AgBr.

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{30}Br_6O_2$	
C	28,61	28,30		28,49	
H	4,07	4,27		3,99	
Br			63,35	63,33.	

Durch die Elementaranalyse der direkt aus den Fettsäuren erhaltenen Hexabromide war der Beweis für deren Reinheit erbracht. Die Produkte waren also keinesfalls mit Tetrabromid verunreinigt.

Zweifellos war auch das Hexabromid von Hazura frei von Tetrabromid, obwohl Hehner und Mitchell[1]) vermuteten, daß es diese Verunreinigung enthielt.

Direkte Bromierung des Leinöles.

Die Bromierung des Leinöles selbst wäre entschieden das zweckmässigste gewesen, da diese Arbeitsweise die wenigsten Operationen erfordert hätte, wenn die Bromglyceride sich leicht reinigen ließen.

Ich fand nach der Methode von Hehner und Mitchell[2]) folgende Ausbeuten an Hexabromiden des Leinöles:

H.Z. = 52,41; F = 139° C; Bromgeh. = 55,72 % (Mittel aus 2 Best.)
63,23; 135; „ 51,99 „ „ „ „
56,74; 138; „
52,60; 140; „ 54,20 „ .

Diese sehr flockigen Niederschläge ließen sich nicht gut filtrieren; nach dem Auswaschen waren sie weiß und im Trockenschranke schrumpften sie stark zusammen und bekamen oben eine dicke graue, gesinterte Kruste. Der Schmelzpunkt einerseits und die Bromgehalte andererseits besagen, daß keine einheitlichen Bromprodukte des Leinöles selbst und auch nicht Linolensäurehexabromide vorlagen. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß diese direkt aus Leinöl abgeschiedenen Bromprodukte den Glycerinrest teilweise substituiert enthalten, also keinenfalls Körper von der Zusammensetzung $C_{18} H_{30} Br_6 O_2$ mit dem Schmelzpunkte 177° C sind. Nach den Untersuchungen von Hehner und Mitchell[3]) geht aus der Elementaranalyse der durch direkte Bromierung

[1]) C. B. 1899. I. p. 381.
[2]) C. B. 1899. I. 381; s. a. Benedikt-Ulzer p. 626.
[3]) Analyst 1899. 23.

von Leinöl erhaltenen Bromprodukte mit dem Schmelzpunkte von 143,5—144° C hervor, daß sie die Bruttoformel $C_{57}\ H_{96}\ O_6\ Br_{14}$ hatten. Nach Hehner und Mitchell ist die Konstitution dieses Körpers folgende: $[C_3H_5 \cdot (C_{18}\ H_{29}\ O_2\ Br_6)_2 \cdot C_{18}\ H_{33}\ O_2\ Br_6]$. Es scheint hiernach keine Gewähr dafür gegeben, daß die Bromierung des Leinöles stets den gleichen Verlauf nimmt. Ich stellte eine 10%ige ätherische Leinöllösung her und bromierte bei —10° C nach meinen Angaben. Die hier ausfallenden Niederschläge waren derart beschaffen, daß sie zum Filtrieren 2—3 Stunden in Anspruch nahmen. Nach dem Trocknen resultierten ganz und gar gesinterte, graue Körper, deren Schmelzpunkt ich zu 137—139° C ermittelte. Ich nahm daher Abstand, diese Methode weiter auszubilden.

B. Beschreibung der Hexabromidmethode.

Im nachstehenden gebe ich eine kurze Beschreibung der von mir ausgearbeiteten Hexabromidmethode.

Die Bestimmung der Hexabromidzahl der Fettsäuren des Leinöles aus den freien Fettsäuren.

Der eigentlichen Bestimmung der Hexabromidzahl der Fettsäuren des Leinöles geht die Gewinnung der freien Fettsäuren aus denselben voran.

1) Herstellung der reinen Leinölfettsäuren.

In drei runde — nicht flache — Abdampfschalen von 200 ccm Inhalt werden je ca. 3,5 g des zu untersuchenden Leinöles eingewogen, mit je 45 ccm $^1/_2$-N alkoholischer Kalilauge versetzt und dann aufs Wasserbad gegeben. Dieses wird langsam zum Sieden gebracht, wobei der Schaleninhalt mit einem nicht allzu schwachen Glasstabe, der an einem Ende breitgedrückt ist, sehr oft umgerührt wird. Auf diese

Weise vollzieht sich der Verseifungsprozeß wesentlich rascher und besser.

Die alkoholische Kalilauge stellt man sich so her, daß man 28 g festes reinstes Aetzkali in einem Liter-Messzylinder in 30—40 ccm destilliertem Wasser löst und hernach mit 97%igem Aethylalkohol auf 1000 ccm auffüllt und 2—3 Tage stehen läßt, damit sich etwa ausgeschiedene Trübung von kohlensaurem Kalium absetzen kann. Die alkoholische Kalilauge bewahrt man am besten in einer braunen Flasche auf und verschließt sie mit einem Gummistopfen.

Das Wasserbad soll erst nach Beschickung der Schalen angewärmt werden, damit der Verseifungsprozeß allmählig eingeleitet wird und sich die alkoholische Seifenlösung nicht allzusehr an den Rand der Abdampfschale heraufzieht, wodurch Verluste entstehen könnten. Der Schaleninhalt wird unter Umrühren und Zerdrücken der nahezu trockenen Seife zur Trockene verdampft, wodurch die vollständige Entfernung des Alkoholes verbürgt ist. Die ganze Operation des Verseifens und Eindampfens nimmt 1—1½ Stunden in Anspruch. Es resultiert ein hellgelbes, angenehm riechendes Seifenpulver. Die erste trockene Seife wird dann mit ca. 50 ccm heißem Wasser aufgenommen und zur Lösung ca. 5 Minuten auf dem kochenden Wasserbade weiter erwärmt. Die gelöste Seife wird hierauf zur nächsten trockenen Seife gegeben und die Schale mit Wasser nachgespült. Endlich wird diese Lösung zur letzten trockenen Seife gegossen. Die Gesamtseifenlösung läßt man in der Schale etwas erkalten — um Springen des Scheidetrichters zu vermeiden — und gibt sie in einen Literscheidetrichter, der eine Marke bei 180 ccm und eine solche bei 340 ccm trägt. Das Flüssigkeitsvolumen der Seifenlösung muß nun 180 ccm betragen; d. h. darf für eingangs erwähnte Mengenverhältnisse nicht größer sein. Die hellgelbe Seifenlösung, die warm vollkommen klar ist, wird auf Brunnenwassertemperatur abgekühlt, wodurch sie eine schwache Trübung erfährt. Durch Zusatz von 20 ccm 5-N Schwefelsäure werden nun die Leinölfettsäuren in Freiheit gesetzt, die dann auf der Flüssigkeit schwimmen. Sie besitzen einen angenehmen, charakteristischen Geruch und

fallen zu Anfang undurchsichtig weiß aus. Nach wenigen Sekunden schon sind sie schwach gelblich und werden schließlich deutlich gelb, da die Emulsion dann verschwindet. Der Inhalt des Scheidetrichters wird jetzt mit 140 ccm Aether (zweite Marke bei V = 340 ccm) kräftig durchgeschüttelt unter mindestens einmaligem Oeffnen des Schlüssels, damit kein Ueberdruck entstehen kann. Nach fünf Minuten langem Stehen zieht man die wässerige Lösung möglichst vollkommen ab, versetzt den hellgelben ätherischen Fettsäureauszug in schwache Rotation und überläßt 1 Minute der Ruhe, wodurch sich dann noch eine geringe Wassermenge am untersten konischen Teile des Scheidetrichters absetzt, die man dann entfernt. Die Fettsäurelösung wird jetzt mit 70 g entwässertem Glaubersalze behufs Trocknung des Aethers versetzt und über Nacht stehen gelassen.

Man beginne erst am Nachmittag mit dem Verseifen. Soll die Fettsäureausbeute ermittelt werden, so müssen die Abdampfschalen natürlich sorgfältig gereinigt werden. Nach dem Isolieren der Fettsäuren mittels Schwefelsäure wird zuerst mit 100 ccm Aether durchgeschüttelt, absitzen gelassen und die wässerige Lösung in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen und hier wieder mit 40 ccm Aether durchgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Fettsäuren werden dann wie oben angegeben weiter behandelt. Am nächsten Vormittage wird die Gewinnung der reinen Fettsäuren in einem tarierten Jenaer-Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt vorgenommen.

Verschlossen wird der Kolben mit einem sehr guten gepressten Korke, der zwei parallele, vertikale Bohrungen besitzt. Durch die eine Bohröffnung wird ein 50 ccm-Tropftrichter eingeführt, der oben noch einen kleinen, gewöhnlichen Trichter trägt. In der anderen Bohrung sitzt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr von 0,5 cm Lichtweite, das mit einem absteigenden, gutwirkenden Liebig-kühler in Verbindung steht.

Die getrocknete ätherische Fettsäurelösung wird nun durch ein trockenes Faltenfilter (d = 18,5 cm) in einem bereit gestellten 150 ccm-Jenaer-Erlenmeyerkolben filtriert und von

diesem erst auf den Tropftrichter gegeben. Das Filtrieren hat lediglich den Zweck, zu verhindern, daß Glaubersalz mit in die Fettsäuren gelangt. Man läßt nun etwa 100 ccm ätherische Fettsäurelösung durch den Tropftrichter in den Kolben laufen und erwärmt das Wasserbad langsam bis ca. 70° C. In dem Maße, als dann Aether abdestilliert, läßt man ätherische Fettsäurelösung vorsichtig zutropfen. Den regenerierten Aether verwendet man dazu, um das Glaubersalz im Scheidetrichter, das ziemlich viel ätherische Fettsäuren aufgenommen hat, sechsmal mit je 100—120 ccm Aether zu extrahieren. Der fünfte ätherische Auszug ist in der Regel ganz farblos. Am Schlusse wird Faltenfilter, der das Filtrat aufnehmende Kolben, Trichterchen und Tropftrichter quantitativ von den ihnen etwa anhaftenden Fettsäuren befreit unter Benützung einer Aetherspritzflasche. Ist nun die größte Menge Aether abdestilliert, so steigert man die Temperatur des Wasserbades zum Sieden, wodurch noch einige Cubikzentimeter Aether abdestillieren.

Die Operation des Extrahierens des Glaubersalzes und Abdestillierens des Aethers nimmt ca. $1^1/_2$ Stunden in Anspruch. Destilliert nun kein Aether mehr über, so sind die Fettsäuren noch nicht ätherfrei. Man entfernt jetzt die Flamme vom Wasserbade, nimmt Liebigkühler und Tropftrichter ab und setzt den dichtschließenden Kork mit Gasein- und Ableitungsrohr auf. Das Ende des Gaseinleitungsrohres befindet sich einen Centimeter über dem Fettsäuregemisch. Das Ableitungsrohr ist zu einer Kapillare ausgezogen, wodurch erreicht wird, daß das alsdann über die Fettsäuren streichende Wasserstoffgas nicht zu rasch wieder austreten kann, vielmehr sich mit Aetherdampf mischt und mit diesem dann den Kolben verläßt.

Durch das Darüberleiten von durch alkalische Bleisalzlösung gereinigtem und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Wasserstoffgas soll die Oxydation der Fettsäuren vermieden werden. Das Wasserbad wird im scharfen Sieden erhalten Für diese Operation sind 2 Stunden in Anspruch zu nehmen. In der Sekunde lasse man 4—5 Gasblasen über die Säuren streichen.

Die mit Kohlendioxyd-Gas ausgeführten Versuche ergaben keine Aenderung der Resultate. Ich schlage jedoch die Benützung von Wasserstoffgas vor.

Die Fettsäuren werden jetzt aus dem Wasserbade entfernt und der noch heiße Kolben mit einem reinen Tuche außen und der oberste Teil desselben innen gut abgewischt, noch warm in einen kräftigen Vacuumexsikkator gesetzt, sehr stark evakuiert und dann im Wägezimmer mindestens 4 Stunden der Ruhe überlassen. Hiebei werden die Fettsäuren in der Regel zum Teile fest. Dann wird sehr rasch gewogen und hierauf wieder stark evakuiert. Nach 2 Stunden wird wieder möglichst schnell gewogen — die Gewichte werden vor der Wägung schon auf die Wage gesetzt, — endlich nochmals evakuiert, über Nacht so stehen gelassen und andern Tages in der Frühe das Gewicht wieder kontrolliert. Man soll in den hochevakuierten Exsikkator immer langsam die Luft eintreten lassen.

2) Bestimmung der Hexabromidzahl der Leinölfettsäuren.

A. Herstellung der 10%igen ätherischen Fettsäurelösung.

Aus den 9—10 g gewogenen Leinölfettsäuren wird jetzt eine 10%ige ätherische Fettsäurelösung hergestellt. Man gibt deshalb 40 ccm über Chlorcalcium getrockneten Aether zu den Fettsäuren, schüttelt vorsichtig um bis Lösung eingetreten ist und gießt dieselbe quantitativ in einen genau geeichten 100 ccm Messzylinder, dessen Teilung um die halbe Peripherie des Cylinders angebracht ist. Die Teilstriche für je 10 ccm führten um die ganze Peripherie des Gefäßes. Mittels der Aetherspritzflasche gibt man jetzt in den leeren Kolben ca. 20 ccm Aether, schüttelt wieder gut durch und gibt die Flüssigkeit zur ersten im Zylinder. Man spült dann weiter den Kolben nach und versäumt nicht, auch diejenige äußere Stelle desselben abzuspritzen, an der die ätherische

Lösung ausgegossen ward. Nahezu füllt man dann bis zur Marke auf, schüttelt um, lüftet den Glasstopfen und füllt nach 1 Minute genau bis zur gewünschten Marke auf und schüttelt nochmals durch. Abgelesen wird am unteren Meniscus, was bei meinem Zylinder mit den langen Teilstrichen sehr bequem ausgeführt werden konnte.

Es liegt jetzt die hellgelbe 10%ige ätherische Fettsäurelösung vor.

B. Bromierungsverfahren.

Mittels einer 20 ccm Normalpipette, die oben und unten eine Marke trägt, entnimmt man dem Messzylinder frisch aufgeschüttelte Fettsäurelösung und gibt davon in ein bereitgehaltenes 100 ccm-Jenaer-Erlenmeyerkölbchen mit nicht zu engem Halse genau 20 ccm. Diese 20 ccm ätherische Fettsäurelösung sollen eine Fettsäuremenge von 1,9... bis 2,0... g enthalten.

Auf das Kölbchen setzt man jetzt einen Kork, der seitlich etwas eingekerbt ist und stellt dieses dann in eine Kältemischung, die mindestens eine Temperatur von —10° C aufweist. Die benötigte Kältemischung bereite ich derart, daß ich in einem Tuche fein zerschlagenes Eis in einem passenden Gefäße z. B. in einem Wasserbade mit der nötigen Menge Viehsalz versetze und mit einem kräftigen Glasstab gut durchrühre. Im Winter kann Schnee, besonders in Pulverform, mit Vorteil Verwendung finden.

Die Kältemischung muß nun so beschaffen sein, daß sich das Kölbchen gut darin hin- und herbewegen läßt. Nach 10 Minuten langem Verweilen in der Kältemischung nimmt die ätherische Fettsäurelösung die gewünschte niedrige Temperatur an. Inzwischen gibt man in die Bromierungsbürette nur 1 ccm käufliches Brom. Man verwendet am besten eine 10 ccm Bürette oder auch eine kleinere, beide jedoch mit sorgfältig eingeschliffenem Glashahne und feiner Bürettenspitze.

Jetzt beginnt erst das eigentliche Bromieren. Zuvor wird noch die Fettsäurelösung in der Kältemischung langsam durchgeschüttelt. Die Bromierung vollzieht sich so, daß

man unter fortwährender Kühlung 0,5 ccm Brom; d. h. also die Hälfte des zur Verwendung gelangenden Broms in Einzeltropfen und hernach die übrigen 0,5 ccm Brom in Doppeltropfen bei gleichzeitigem vorsichtigem Durchschütteln zufließen läßt. Man verfährt dabei folgendermaßen: Mit der rechten Hand wird langsam der Bürettenhahn geöffnet und nur 1 Tropfen Brom vorsichtig an der Seite des Kölbchens, damit keine Verluste an Fettsäurelösung durch das spezifisch viel schwerere Brom entstehen können, zufließen gelassen. Man verschließt nun den Bürettenhahn und schüttelt mit der rechten Hand in der Kältemischung die Reaktionsflüssigkeit mehrere Sekunden durch. Sind nun 12—15 Tropfen Brom in angegebener Weise zugesetzt, so beginnt in der Regel die Ausfällung des Linolensäurehexabromides in Form eines fein krystallinischen Pulvers, das sich rasch zu Boden setzt. Mit jedem weiteren Tropfen Brom sieht man deutlich die Vermehrung des Niederschlages. Sind alsdann 0,5 ccm Brom in Einzeltropfen zugesetzt, was ziemlich genau 20 Minuten dauert, so werden die restierenden 0,5 ccm Brom in Doppeltropfen genau so wie die Einzeltropfen zugegeben. Hiezu benötigt man 10 Minuten, so daß also die ganze Bromierungsdauer 30 Minuten beträgt. Zwei Minuten wird jetzt noch unter Kühlung umgeschüttelt und hierauf 2 Stunden bei Einwirkung der tiefen Temperatur unter Korkverschluß sich selbst überlassen. Ueber dem Niederschlage befindet sich nun eine rotbraune Flüssigkeit, ein Beweis für den Ueberschuß an Brom im Reaktionsgemisch.

Nicht selten bemerkt man, daß sich an die Wandungen des Kölbchens etwas Niederschlag ansetzt, wohl in Folge der starken Kühlung. Dies ist jedoch nicht zu vermeiden und beeinträchtigt auch nicht die quantitative Gewinnung des ausgefällten Hexabromides.

Die Bromierungszeit von 30 Minuten muß sehr genau eingehalten werden, darf jedoch niemals kürzer als eine halbe Stunde sein. Das zutropfende Brom verschwindet fast sofort; d. h. es wird gebunden bis Ueberschuß an Brom vorhanden ist.

Ich benütze nur sog. käufliches Brom, da mit diesem dasselbe reine Hexabromid erhalten wird wie mit Benützung von chemisch reinem Brom. Durch die Elementaranalyse einerseits und die Bestimmung des Schmelzpunktes andererseits gelangte ich zu jener Annahme.

Bei Verwendung von chemisch reinem Brom ist nur zu bemerken, daß die Ausfällung des Niederschlages früher einsetzt als bei gewöhnlichem Brom.

Bei der von mir verwendeten Bürette ergibt das Kubikzentimeter Brom 100 Tropfen.

Während des 2 stündigen Ruhens kann die Temperatur etwas steigen, darf jedoch niemals über —5° hinauf gehen, um allenfallsige Nebenreaktionen und Lösungsvorgänge möglichst auszuschalten.

Während des Ruhens des Niederschlages bereitet man sich dann die Aetherwaschflüssigkeit und gibt zu diesem Zwecke in fünf Proberöhrchen je 5 ccm Aether. Dieselben bringt man verkorkt in die Kältemischung, so daß Hexabromid und Waschflüssigkeit dieselbe Temperatur annehmen. Zum Filtrieren bedient man sich des erwähnten Asbestsiebsiebröhrchens erster Konstruktion nach K. Daniel, das mit einem möglichst dünnen einheitlichen Asbestfilter eingezogen wird. Am besten stellt man sich hiefür eine wässerige Suspension von 2 g Asbest-Kahlbaum in 500 ccm Wasser in Bereitschaft, die für eine Reihe von Versuchen ausreicht. Auf das Filter setzt man alsdann eine Porzellansiebplatte, deren Durchmesser nahezu so groß sein soll wie die Lichtweite des Siebröhrchens. Die Siebplatte hat ca. 20 runde Oeffnungen vom Durchmesser = 2 Millimeter. Man saugt jetzt einen Liter destillierten Wassers langsam hindurch und trocknet Siebröhrchen mit Deckel eine Stunde bei 110° C, läßt im Exsikkator erkalten und wägt nach einer Stunde. Während des Wägens wird das Siebröhrchen mit einem Aluminiumdrahte an dem linken Wagbalken aufgehängt.

Hat dann der Niederschlag 2 Stunden geruht, so wird er filtriert. Das tarierte Siebröhrchen ist auf die Saugflasche aufgesetzt, die während des ganzen Filtrierens nicht an die Pumpe angeschlossen wird. Man überzeugt sich

nochmals von der richtigen Temperatur der Kältemischung, entnimmt dieser das Kölbchen und wischt dasselbe ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, mit einem trockenen, gut saugenden Tuche ab. Entfernt man jetzt den Kork und sieht auf den Boden des Kölbchens, so zeigt sich ein einheitlicher sehr kompakter Niederschlag, über dem eine rotbraune Flüssigkeit steht. Eine Nachfällung, die in der Regel ein flockiges Aussehen hat und sich auf dem kompakten Niederschlage absetzt, ist kaum zu erkennen.

Die Bromätherflüssigkeit über dem Niederschlage wird mit Hilfe des Glasstabes auf das Filter vorsichtig gegossen, ohne daß Niederschlag mitgerissen wird. Diese läßt man durchtropfen und hat inzwischen den Niederschlag mit den ersten 5 ccm Waschäther aufgeschüttelt und wieder unter Kühlung absitzen gelassen. Der Aether färbt sich rotbraun, der Niederschlag wird heller. Ist gerade die Bromätherlösung durchgetropft, so wird die Waschflüssigkeit aufs Siebröhrchen gegossen, ohne daß auch hier Niederschlag mitgerissen wird. Das Filter darf nie trocken werden, da sonst im Filtrieren eine wesentliche Verzögerung eintreten kann.

Mit den zweiten 5 ccm Aether schlemmt man den Niederschlag auf und bringt ihn möglichst aufs Filter, nachdem die rotbraune Flüssigkeit gerade durchgetropft ist. Der Niederschlag setzt sich sogleich zu Boden; darüber steht eine gelbe Lösung, die sehr gut filtriert.

Mit den dritten 5 ccm Aether wird unter Benützung einer guten Federfahne das Kölbchen gereinigt. Man taucht mit der Federfahne in den Aether und wischt dann die Wandung und den Boden des Kölbchens ab, was leicht gelingt. Der zurückgebliebene Niederschlag im Kolben wird aufgewirbelt und möglichst aufs Filter gebracht, nachdem gerade die vorhergehende Waschflüssigkeit durchs Röhrchen abgetropft ist. Mit dem Glasstabe wird jetzt der Niederschlag im Siebröhrchen aufgerührt, wodurch jedes Niederschlagspartikelchen mit der Waschflüssigkeit in Berührung kommt und deshalb möglichst von anhaftendem Nichthexabromid befreit wird. Der abtropfende Aether ist immer

noch gelblich gefärbt; der Niederschlag ist jetzt nahezu weiß geworden. Mit der vierten Portion Aether wird das Kölbchen mit der Federfahne nachgereinigt und diese jetzt farblose Flüssigkeit samt noch ganz wenig vorhandenem Niederschlage wieder aufs Filter gebracht, wobei man den Rand des Siebröhrchens, an dem sich während des Filtrierens etwas Bromflüssigkeit hinaufzieht, nachwäscht. Auch jetzt wirble man den Niederschlag nochmals mit dem Glasstabe auf und streiche diesen am Rande des Röhrchens möglichst gut ab. Der abtropfende Aether ist jetzt in den meisten Fällen nur noch ganz schwach gelb gefärbt, öfters sogar farblos. Endlich wird mit den letzten 5 ccm Aether das Kölbchen nochmals nachgespült, der Glasstab mit der Federfahne gereinigt und dann möglichst der ganze Kölbcheninhalt aufs Filter gebracht und ablaufen gelassen. Nun wird an die Saugpumpe angeschlossen und eine Minute stark abgesaugt bei halb aufgelegtem Deckel. Dadurch schrumpft das Hexabromid zu einem sehr schönen weißen Konus etwas zusammen; selten jedoch bekommt der Niederschlag Sprünge.

Durch das Saugen wird dem Bromid noch eine geringe Menge einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit entzogen. Nach dem Absaugen ist oft der konische Teil und das Ablaufrohr des Siebröhrchens teilweise schwach getrübt infolge Ausscheidung von Niederschlag aus der ätherischen Waschflüssigkeit, nachdem letztere verdampft ist. Das Siebröhrchen wird jetzt von der Saugflasche abgenommen, außen abgewischt und in einem Trockenschranke 2 Stunden bei 80—85° C getrocknet. Ich benütze ein sog. Trockenschrankthermometer, dessen Skala außerhalb des Trockenschrankes angebracht ist und halte sehr genau obige Temperatur ein. Hernach läßt man im Exsikkator eine Stunde erkalten und stellt dann das Gewicht fest. Trocknet man bei 100 — 110° C, so beobachtet man nicht selten, daß ein Hexabromid, das bei 80° getrocknet eine schneeweiße Farbe hat, bei der höheren Temperatur oben grau wird.

Man beachte während des Filtrierens, besonders aber während der ersten Hälfte desselben, daß der Niederschlag

niemals trocken wird. Sollte dieser Fall eintreten ehe das Hexabromid vollkommen rein ist, so kann dieses kaum ganz ausgewaschen werden, da dem ursprünglichen Niederschlage klebrige Substanzen anhaften -- wahrscheinlich Bromide verschiedener Zusammensetzung —, die in trockenem Zustande schwer in Aether löslich sind, während sie feucht leicht in diesen gehen. Nach dem Absaugen muß der Niederschlag außen und innen weiß sein. Sollte er an irgend einer Stelle jedoch eine gelbliche Farbe aufweisen, so sintert er während des Trocknens etwas und wird oben grau. Das Gewicht kann dann etwas zu hoch gefunden werden.

Das Filtrieren dauert in der Regel 10—15 Minuten, soll aber in normalen Fällen 25 Minuten nicht überschreiten. Bei dieser Gelegenheit sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß von wesentlichem Einflusse auf die Dauer des Filtrierens die Beschaffenheit des Asbestfilters ist. Bei sehr langsam filtrierenden Proben erfordert es sehr viel Uebung um ein einwandfreies Produkt zu gewinnen.

Das getrocknete Hexabromid wird jetzt auf seinen Schmelzpunkt untersucht, der nach Einhaltung der früher angegebenen Bedingungen zu 177° C gefunden wird.

Meine direkt aus den Fettsäuren gewonnenen nicht umkrystallisierten Hexabromide ergaben Bromgehalte von

63,15 %;
63,22 „
63,34 „ etc.

Es lagen also reine Hexabromide vor.

Die sogenannte Hexabromidzahl erhält man dann, indem man die Menge gefundenen Hexabromides auf 100 g Fettsäuren bezieht.

Nachträge zur neuen Hexabromidmethode.

Für analytische Zwecke, wo es sich um die Erzielung von Vergleichsresultaten handelt, genügt 2 stündiges Ruhenlassen des Reaktionsproduktes bei tiefer Kühlung vollständig.

Die Hexabromidmethode ist jetzt derart ausgebaut, daß die mittlere Hexabromidzahl der Fettsäuren aus zwei Bestimmungen von zwei verschiedenen Verseifungen desselben Leinöles auf 1% übereinstimmen. Zwei Bestimmungen mit derselben Fettsäurelösung stimmen mindestens auf 0,6% überein.

Diese Genauigkeit ist hinreichend, da es sich bei der Ermittlung der Hexabromidzahl um eine komplizierte, viele Operationen umfassende quantitative Methode handelt. Meine sämtlichen mittels dieser Methode ausgeführten weiteren Bestimmungen der Hexabromidzahlen verschiedener Leinöle ergaben sehr befriedigende Resultate. So konnte ich bei zwei verschiedenen Verseifungen desselben Oeles nur eine Höchstdifferenz von 0,7% beobachten. Ich ließ dann auch noch von unparteiischer Seite die Hexabromidzahl eines Leinöles bestimmen. Dieselbe wurde im Mittel zu 54,10% gefunden. Nach 14 Tagen ließ ich dasselbe Leinöl nochmals auf den Gehalt an Linolensäurehexabromid untersuchen. Es ergab sich jetzt die H.Z. = 54,2. Zwei Bestimmungen desselben Leinöles führten im Mittel zu H.Z. = 53,66.

Für die Technik ist von großem Interesse, analytische Untersuchungsresultate möglichst bald zu erhalten. Es wurde deshalb der Gedanke aufgegriffen, die Hexabromidmethode zu forcieren, ohne daß ein Nachteil bezüglich der Genauigkeit auftritt. Ich verseifte deshalb das betr. Leinöl am Morgen in der üblichen Weise, stellte die ätherische Fettsäurelösung her und ließ bis Nachmittags 3 Uhr sie über Glaubersalz, also 4—5 Stunden stehen. Dann wurden die Fettsäuren wie früher ätherfrei gemacht und 2 Stunden Wasserstoffgas darüber geleitet. Ueber Nacht beläßt man die reinen Fettsäuren im hoch evakuierten Exsikkator, stellt dann am Morgen durch rasche Wägung das Gewicht der Säuren fest und

beginnt hierauf mit der eigentlichen Bestimmung der Hexabromidzahl. Im Laufe des Nachmittags erhält man dann das Resultat. Inzwischen kann noch die Jodzahl und die Verseifungszahl bestimmt und die qualitative Prüfung vorgenommen werden. Innerhalb zwei Tagen kann also ein reines Leinöl analysiert werden. Ausgenommen sind natürlich jene Fälle, bei denen es sich um den Nachweis von Rüböl handelt, wo also die Abscheidung und Kennzeichnung der Erucasäure nötig wird. Es kann auch am Nachmittag mit der Verseifung begonnen werden, so daß über Nacht die mit entwässertem Glaubersalz versetzte ätherische Fettsäurelösung steht. Anderen Tages läßt man die freien Fettsäuren über Mittag, mindestens aber 4 Stunden im Exsikkator erkalten. Meine diesbezüglichen Versuche mit 10 verschiedenen Leinölen ergaben alle ein günstiges Resultat, so daß ich mich jetzt dieser schnelleren Methode bediene.

II. Teil.

Anwendungen der neuen Hexabromidmethode.

Nachdem jetzt eine abgeschlossene praktisch verwendbare und hinreichende Genauigkeit der Resultate liefernde Hexabromidmethode zur Verfügung stand, war es von Interesse, zu ermitteln, wie sich Leinöle verschiedener Herkunft, verschiedenen Alters und verschiedener Darstellungsart bezüglich ihrer Hexabromidzahlen verhalten würden, mit anderen Worten, inwieweit die Menge der Linolensäure in Leinölen je nach Herkunft und Gewinnungsart variiert. Es wurde dabei erwartet, daß sich mittels dieser Methode auch die Unterschiede zwischen kalt und warm gepressten Leinölen feststellen lassen würden. Zu diesem Zwecke analysierte ich zunächst garantiert technisch reine Handelsleinöle, wie

Holländische Leinöle,
Argentinische und La Plata Leinöle,
Indische Leinöle,
Baltische Leinöle, dann
auf kaltem und warmem Wege selbst gepresste und extrahierte Leinöle.

In nachstehenden Tabellen sind die bei meinen Untersuchungen verwendeten Oele kurz gekennzeichnet. Im folgenden werden sie nur mit der laufenden Nummer bezeichnet.

A. Holländische Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepresst	Lieferant
1.	dunkel, klar	malzartig	Januar 1909.	P. Scheibe, Straßburg.
2.	„ „	„	Dezemb. 1909.	„ „
3.	hell; „	ölig	1874.	
4.	„ „	malzartig	Dezemb. 1910.	P. Scheibe, Straßburg.
5.	„ ; trübe	malzartig	April 1911.	„ „

B. Argentinische und La Plata-Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepresst	Lieferant
11.	dunkel; klar, Bodensatz	ölig	Oktob. 1909.	
12.	dunkel; klar	ölig	Januar 1909.	
13.	dunkel; trübe	malzartig	Dezbr. 1909.	Thörl, Harburg-Elbe.
14.	dunkel; klar, Bodensatz.	malzartig	26 3. 10. bei 70° C.	Verkst. d. Ver. Niederrh. Leinölm. Crefeld.
15.	hell; klar	ölig	19. Nov. 04.	
16.	hell; klar	fast geruchlos	9. 3. 11. kalt im Inst. aus fein sort. u. geschrotet. La Platasaat von Crefeld; filtriert am 10. 3. 1911.	Verkst. d. Ver. Niederrh. Leinölm. Crefeld.
17.	dunkel; klar	schwach malzartig	10. 3. 11 im Inst. b. 70° C aus fein sort. u. geschrot. La Platasaat von Crefeld; filtriert am 13. 3. 11. (Aus derselb. Saat wurde auch Oel No. 16 kalt geschlagen).	Verkst. d. Ver. Niederrh. Leinölm. Crefeld.
18.	hell	malzartig	Anfang März 1911 in Harburg.	Thörl, Harburg.
19.	dunkel, grünlich; trübe	malzartig	Anfang Mai 1911; filt. 16. 5. 1911.	
20.	hellgelb; klar, Bodensatz	malzartig	4. 7. 1911 im Inst. aus fein sort. u. geschrotet. La Platasaat bei ca. 70° C.	

Die Oelausbeute bei Leinöl No. 16 betrug 13,9%,
die bei Leinöl No. 17 jedoch 28 „.

Leinöl No. 20 wurde von mir aus einer Probe vollkommen gereinigter La Platasaat geschlagen; Leinöl No. 19 dagegen wurde aus der ursprünglichen, technischen Leinsaat, die eine geringe Menge von Nichtleinsaat enthielt, von einer Oelfirma als technisch reines Leinöl hergestellt.

Die Oelausbeute bei No. 20 betrug 26,4%.

C. Indische Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepresst	Lieferant.
22.	hell; klar	malzartig	Sept. 1909.	Thörl, Harburg.
23.	sehr hell, klar	malzartig	28. 2. 1910 bei 70° C.	Leinölmühlen Crefeld.
24.	hell	ölig	Extrahiert mit Aether Dezbr. 1904 aus Calcuttasaat im Institute.	
25.	hell; klar	malzartig	Mai 1911 bei ca. 60° C aus Bombaysaat.	Holtz & Willemsen, Uerdingen.
26.	sehr hell; klar, Bodensatz	ölig	6. 7. 11 im Inst. bei 60 bis 70° C aus fein sort. u. geschrotet Bombaysaat.	Saat von Holtz & Willemsen, Uerdingen.
27.	hell	malzartig	Mai 1911 bei 60° C.	Holtz & Willemsen, Uerdingen.
28.	sehr hell	schwach ölig	5. 7. 11 im Inst. bei 60 bis 70° C aus sort. und geschroteter Calcuttasaat.	Saat von Holtz & Willemsen, Uerdingen

Leinöl No. 25 wurde von der Fa. Holtz & Willemsen in Uerdingen aus jener rohen Leinsaat geschlagen, wovon die Firma mir eine Probe zur Verfügung stellte, aus welcher

ich dann nach vorherigem sorgfältigem Entfernen der Nicht-Leinsaat, wie Senf-, Raps-, Roggen- und Haferkörner und Strohstücken und nachherigem Schroten der reinen Leinsaat, Leinöl No. 26. mittels der Anstaltpresse erhielt. Die Ausbeute an Leinöl No. 26 betrug 33,1%.

Leinöl No. 27 wurde ebenfalls von genannter Firma aus jener Calcuttasaat geschlagen, aus der Leinöl No. 28 nach sorgfältigem Reinigen dieser Saat von mir im Institute gepresst wurde. Die Oelausbeute betrug hier 27,8%.

D. Baltische Leinöle.

No	Farbe	Geruch	Gepresst	Lieferant
31.	dunkel	malzartig	28. 2. 1910 bei 70° C.	Leinölmühlen Crefeld.
32.	hell	ölig	25. 1. 1893.	Fa. Deiglmayr, München.
33.	sehr hell	malzartig	24. 1. 1911 auf kaltem Wege im Inst. aus ger. u. geschrot. Rigaer-Kronsaat. Oelausbeute: 13,8%.	Saat geliefert von der Fa. A. Deiglmayr München.
34.	hell; trübe	schwach	3. 3. 1911 im Inst. bei ca. 70° C aus ger. Rigaer-Kronsaat. Oelausbeute: 30%.	„ „ „.
35.	dunkel; trübe	malzartig	13. 3. 1911 im Inst. bei ca. 70° C aus bereits einmal kalt gepr. Rigaer-Krons. Oelausb.: 14,9%.	„ „ „.
36.	sehr dunkel	unangenehm	Extraktion von reiner geschrot. Rigaer-Kronsaat mit Schwefelkohlenstoff am 13. u. 14 3. 11 im Soxhlet-Extr.-Apparat. Oelausbeute: 36,5%.	„ „ „.
37.	sehr dunkel	unangenehm	Extraktion der bereits heiß ausgepr. Rigaer-Krons mit Schwefelkohlenstoff am 15. u. 16. 3. 11; sog. Leinkuchenfett. Oelausbeute: 10,4%.	„ „ „
38.	sehr hell	ölig	28. 2. 1893 im Inst.	—
39.	dunkel	malzartig	Mai 1911 bei 60° C.	—
40.	sehr hell	malzartig	8. 7. 11 im Inst. b. ca. 70° C aus gereinigter Asower-Saat.	—
49.	hell	ölig	Extr. m. Aether im Inst. i. J. 1904.	—

Die ursprüngliche technisch reine Rigaer-Kronsaat, nach deren sorgfältiger Reinigung die Leinöle No. 33 bis 37 erhalten wurden, enthielt neben viel Staub auch Strohhalme, Mohn-, Raps-, Erbsen-, Hafer- und Roggenkörner. Die durchschnittliche Gesamtausbeute an Oel betrug: 13,8% + 14,9% + 10,4% = **39,1%**.

Leinöl No. 36 wurde nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes zweimal im Trockenschranke auf 50° erwärmt und dann über Nacht im evakuierten Exsikkator erkalten lassen.

Die Leinöle No. 39 und 40 sind aus derselben Saat geschlagen. No. 39 ist das technische Oel, No. 40 das von mir aus der gereinigten Saat gepresste. Die Leinsaat enthielt ca. $^1/_5$ des Gewichtes an fremden Beimischungen, die so groß waren, daß sie durch Sieben von der eigentlichen Leinsaat nicht ohne beträchtlichen Verlust derselben entfernt werden konnten, sondern durch mühsame Handscheidung.

E. Mammendorfer Leinöle (Bayern).

No.	Farbe	Bemerkungen
41.	sehr hell	Mit Schwefelkohlenstoff extr. im Inst. i. Jahre 1907.
42.	sehr dunkel	Mit Tetrachlorkohlenstoff " im Inst. am 23. 5. 1907.
43.	hell	Leinkuchenfett aus kalt gepr. Samen v. Mammendorf.
44.	hell	Extr. aus kalt gepr. Samen v. Mammendorf mit Aether im Inst vom 26.—29. 9. 1910.
45.	fast farblos	Kalt geschlagen im März 1909 im Inst. v. O. Hue.
46.	schw. gelbl.	Kalt geschlagen am 7. Mai 1907 im Inst
47.	dunkel	Gepresst April 1910; techn. Leinöl roh. (O Hue).

Die Leinöle No. 45 und 46 wurden ca. ein Jahr im Belichtungsraume der Versuchsanstalt dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Die anfangs hellgelben Oele waren durch diesen natürlichen Bleichprozeß nahezu farblos und dickflüssig geworden.

F. Leinöle unbekannter Herkunft.

No.	Farbe	Bemerkungen
51.	hell	Mit Schnee gereinigt aus dem Jahre 1908.
52.	hell	Gepresst im Laboratorium; Alter unbekannt.
53.	dunkel	Gehe & Co., Dresden.
55.	dunkel	Ver. Farben & Lackfabriken; G. m. b. H. München, März 1910.
57.	dunkel	Techn. Leinöl roh, rein; August 1910; O. Hue.
58.	hell	„ „ „ „ ; Mai 1909; O. Hue.
59.	hell	Leinöl roh, rein; Januar 1911.
60.	dunkel	„ „ technisch; Juni 1911.
61.	dunkel	„ „ „ ; Juli 1911.
62.	hell	„ „ „ ; „ „ .
63.	sehr hell	„ „ „ ; „ „ .
64.	hell	„ „ „ ; „ „ .
65.	hell	„ „ „ ; „ „ .
66.	hell	„ „ „ ; „ „ .
67.	hell	„ „ „ ; August 1911.
68.	hell; trübe	„ „ „ ; „ „
69.	hell	Lackleinöl aus dem Jahre 1905.
70.	hell	Leinöl roh, technisch rein; November 1911.

Die Leinöle No. 55 bis 68 incl. und 70 sind Oele, die in der Technik verarbeitet wurden.

Es war ferner zu erwarten, daß die bekannten Unterschiede, welche die verschiedenen Sorten von präparierten Leinölen gegenüber dem rohen Oel inbezug auf ihre Kennzahlen aufweisen, sich mittels der neuen Methode noch genauer feststellen lassen würden. Ich wandte daher diese auch auf die Untersuchung von Leinölfirnissen, Standölen und Linoleummassen an.

Es wurden folgende Oele untersucht:

Leinölfirnisse.

No.	Farbe	Bemerkungen
71.	dunkel; klar	Blei-Mangan-Resinatfirnis aus holl. Leinöl; Nov. 1909, P. Scheibe, Straßburg.
72.	hellbraun; trübe	Manganfirnis aus argent. Leinöl, Februar 1910, garantiert rein.
73.	hellbraun, trübe	Blei-Mangan-Resinatfirnis; April 1910; O. Hue.
74.	rotbraun, klar	„ „ „ „ ; Januar 1911.
75.	hell; klar, Bodensatz	„ „ „ „ ; Okt. 1910; P. Scheibe.
76.	hell; klar	„ „ „ „ ; „ „ ; „ „ .
77.	gelb; klar	Jansoliefirnis
78.	strohgelb;	pa. gekocht. Leinöl, „strohgelb".
79.	klar, orange	„ „ „ „orange"
		frei von Blei, Mangan und Resinat.
80.	braunrot, klar Bodensatz	Blei-Mangan-Resinatfirnis; April 1911; O. Hue.

Standöle aus Leinöl.

No.	Farbe	Bemerkungen
91.	hellgelb; trübe	Standöl hell, dickflüssig; Okt 1910; P. Scheibe.
92.	gelbbraun; klar	Standöl mittel; Oktober 1910; P. Scheibe.
93.	dunkelbraun; klar	Feinstes Standöl dick; aus dem Jahre 1906.
94.	hellgelb; klar	Schwaches Standöl dünnflüssig; a. d. J. 1906.
95.	rötlichgelb	Helles Standöl schwach; dickflüssig; a. d. J. 1906.
96.	rotbraun	Feinstes Standöl trocknend; sehr dickflüssig; bleihaltig; aus dem Jahre 1906.

Die Standöle No. 91 bis 95 wiesen eine schwach grünliche Fluoreszenz auf.

Die in vorstehenden Zusammenstellungen enthaltenen reinen Leinöle, Firnisse und Standöle wurden nun auf ihre Gehalte an Linolensäure nach den von mir angegebenen Vorschriften der Hexabromidmethode untersucht. Sie lieferten die im nachfolgenden angegebenen Hexabromidzahlen.

Die fettgedruckten Werte stellen die mittleren Hexabromidzahlen von technisch reinen Leinölen vor.

Holländische Leinöle.

No.	Mittl. Hexabromidzahl der Fettsäuren nach 2stünd. Ruhen.	Schmelzpunkt	Bemerkungen
1.	**51,74**	177° C.	hellgelbe Seifenlösung; 93,77% Fettsäureausbeute.
2.	**51,79**	177	hellgelbe Seifenlösung; 93,29% Fettsäureausbeute.
3.	47,74	177	rosarote Seifenlösung; dunkle Fettsäuren.
4.	**51,20**	177	gelbe Seifenlösung.
5.	**52,28**	177	gelbe Seifenlösung; 93,12% Fettsäureausbeute.

Die durchschnittliche Hexabromidzahl für diese holländischen Leinöle ergibt sich demnach zu **H.Z. = 51,73** und der durchschnittliche Gehalt an Linolensäure im Fettsäuregemisch zu **18,98%**.

Nach 48-stündigem Ruhen des Reaktionsproduktes ergaben die Fettsäuren aus holländischem Leinöl

No. 1 eine mittlere Hexabromidzahl von **H.Z. = 54,70**,

jene aus Leinöl No. 2 eine solche von **H.Z. = 54,20.**

Argentinische und La Plata Leinöle.

No.	Mittl. Hexabromidzahl der Fettsäuren nach 2 stünd. Ruhen.	Schmelzpunkt	Bemerkungen.
11.	**51,37**	177° C.	hellgelbe Seifenlösung; 93,26% Fettsäureausb.
12.	**52,70**		hellgelbe Seifenlösung; 94,05% Fettsäureausb.
13.	**52,13**	177	hellgelbe Seifenlösung; 92,98% Fettsäureausb.
14	**50,35**	177	hellgelbe Seifenlösung; 93,96% Fettsäureausb.
15.	50,58	177	hellbraune Seifenlösung; dunkle Fettsäuren.
16.	53,72	177	sehr helle Seifenlösg.; 94,60% Fettsäureausb. (Selbstgepr. Öl.)
17.	52,20	177	hellgelbe Seifenlösg.; 94,18% Fettsäureausb. (Selbstgepr. Öl.)
18.	**51,74**	177	hellgelbe Seifenlösung; 94,17% Fettsäureausb.
19.	48,47		starke Rübölreaktion nach Holde.
20.	54,33		hellgelbe Seifenlösg.; 94,54% Fettsäureausb. (Selbstgepr. Öl.)

Hieraus ergibt sich die mittlere Hexabromidzahl handelsüblicher Argentinischer und La Plata Leinöle zu **H.Z. = 51,66** und der durchschnittliche Linolensäure-Gehalt des Fettsäuregemisches zu **18,97%**.

Vergleicht man die Hexabromidzahlen der Leinöle No. 16 und 17, welche im Laboratorium der Versuchsanstalt gepresst wurden, miteinander, so zeigt sich, daß das kaltgepresste Leinöl No. 16 eine um ca. 1,5% höhere Hexabromidzahl ergeben hat als das warm geschlagene Leinöl No. 17. Der Unterschied ist jedoch kein beträchtlicher.

Indische Leinöle.

No.	Mittlere Hexabromidzahl der Fettsäuren nach zweistündigem Ruhen des Reaktionsproduktes	Schmelzpunkt	Bemerkungen
22.	**50,55**	177° C	sehr helle Seifenlösung; 92,82% Fettsäureausbeute.
23.	**50,88**		sehr helle Seifenlösung; 93,10% Fettsäureausbeute.
24.	50,74		Rosafärbung der alkohol. Lauge; dunkle Seife.
25.	53,10	177	helle Seifenlösung.
26.	54,75		sehr helle Seifenlösung. (Selbstgepreßtes Oel)
27.	**50,10**	177	sehr helle Seifenlösung.
28.	54,64	177	sehr helle Seifenlösung. (Selbstgepreßtes Oel)

Hieraus ergibt sich die durschschnittliche Hexabromidzahl für technisch reine, indische Leinöle zu **H. Z. = 50,50.**

Baltische Leinöle.

No.	Mittlere Hexabromidzahl der Fettsäuren nach zweistündigem Ruhen des Reaktionsproduktes	Schmelzpunkt	Bemerkungen
31.	**57,96**	177° C	Keine feste Ausscheidung der Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur; 93,80% Fettsäureausbeute.
32.	52,39	177	rotbraune Verseifungsflüssigkeit.
33.	59,08	177	sehr helle Seifenlösung; keine feste Ausscheidung der Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur. (Selbstgepreßtes Oel.)
34.	58,46	177	helle Verseifungsflüssigkeit; keine Abscheidnng der Fettsäuren; 94,25% Fettsäureausbeute. (Selbstgepreßtes Oel).
35.	55,95	177	etwas dunklere Seifenlösung wie bei Nr. 34; keine feste Abscheidung der Fettsäuren. 94,09% Fettsäureausbeute. (Selbstgepreßtes Oel).
26.	55,75	177	keine feste Abscheidung der Fettsäuren; 92,49% Fettsäureausbeute. (Extrahiertes Oel).
37.	54,48	177	dunkle Seifenlösung; dunkle Fettsäuren; keine feste Abscheidung der Fettsäuren. 91,53% Fettsäureausbeute. (Extrahiertes Oel).
38.	53,55	177	rotbraune Seifenlösung; wenig feste Abscheidung der Fettsäuren.
39.	46,67	177	sehr viel feste Abscheidung der Fettsäuren. (Oel aus stark rapshaltiger Leinsaat.)
40.	55,54	177	helle Seifenlösung; keine feste Abscheidung der Fettsäuren. (Selbstgepreßtes Oel).
49.	53,47	177	rotbraune Seifenlösung

Hieraus ergibt sich die mittlere Hexabromidzahl für technisch reine Baltische Leinöle zu **H. Z. = 57,96** und ein durchschnittlicher Gehalt an Linolensäure im Fettsäuregemisch von **21,27%**.

Für Leinöl Nr. 33 errechnet sich der Gehalt an Linolensäure der Fettsäuren zu 21,69%.

Vorstehende Tabelle enthält sehr interessante Resultate, indem sie Hexabromidwerte von kaltgepreßten, warmgepreßten Leinölen (Nr. 33 — 37), die aus derselben reinen Rigaer Kronsaat gewonnen wurden, aufweist. Auch beträgt der Unterschied der Hexabromidzahlen des kalt und warmgepreßten Leinöles (vergl. No. 33 mit No. 34) nur ca. 1,4%; ähnlichen Verhältnissen begegnete ich schon bei den Argentinischen Leinölen No. 16 und 17.

Kaltgeschlagenes Leinöl ist also etwas reicher an Linolensäureglycerid als warmgepreßtes Leinöl. Es beruht dies wohl darauf, daß die kaltgeschlagenen Oele geringere Mengen von Glyceriden fester Fettsäuren enthalten als warmgepreßte Oele.

Daß das Baltische Leinöl das am besten trocknende Leinöl ist, konnte auch ich bestätigen. Den Literaturangaben zufolge soll der Grund der besseren Qualität des Baltischen Leinöles in der Verwendung der viel reineren Saat, aus der das betr. Oel hergestellt wird, zu suchen sein. im Gegensatze zu den übrigen Saaten. Ich bin jedoch in diesem Punkte anderer Anschauung, da ich schon sehr unreine baltische Leinsaat beobachtet habe und die Hexabromidzahlen der von mir selbst gepreßten Leinöle aus sorgfältig gereinigten Saaten niemals jene Höhe erreichten wie die der diesbezüglichen baltischen Leinöle. (Vergl. die Hexabromidzahlen der Leinöle No. 16, 17, 20, 26, 28 mit den Werten der Oele No. 31, 33, 34, 35, 36 und 40).

Viel mehr bin ich der Ansicht, daß schon von Natur aus die reine baltische Leinsaat besser ist infolge ihres höheren Gehaltes an Linolensäureglycerid als die anderweitigen Leinsaaten.

Oel No. 39 wurde in der Fabrik aus einer Saat geschlagen, die etwa $^1/_5$ Nicht-Leinsaat enthielt und zwar bestand die hauptsächlichste Verunreinigung aus derart großen Rapskörnern, daß diese durch Sieben nicht entfernt werden konnten, ohne daß ein beträchtlicher Teil der Leinsaat mit hindurchging.

Das Leinöl No. 40 dagegen wurde von mir im Institute gepreßt, nachdem zuvor die Leinsaat durch Handscheidung genau sortiert worden war.

Mammendorfer Leinöle (Bayern).

No.	Mittlere Hexabromidzahl der Fettsäuren nach zweistündigem Ruhen des Reaktionsproduktes.	Bemerkungen
41.	50,88	Rotbraune Seifenlösung; feste Abscheidung der Fettsäuren.
42.	53,54	helle Seifenlösung; wenig feste Abscheidung der Fettsäuren.
43.	48,70	rotbraune Seifenlösung.
44.	55,39	normale Seifenlösung. (Extrah. Oel.)
45.	44,08	rotbraune Seifenlösung; viel feste Abscheidung der Fettsäuren.
46.	43,31	Naturgebleichte Leinöle.
47.	**53,53**	helle Seifenlösung; ganz wenig feste Abscheidung der Fettsäuren; 93,32% Fettsäureausbeute.

Durch den Bleichungsprozeß hatten die Leinöle No. 45 und No. 46 eine wesentliche Veränderung ihrer Bestandteile erlitten. Ich werde darauf nochmals zurückkommen.

No. 44, 45 und 46 sind aus derselben Saat hergestellt.

Leinöle unbekannter Herkunft.

No.	Mittl. Hexabromidzahl der Fettsäuren n. 2stünd. Ruhen des Reaktionsproduktes.	Schmelzpunkt	Bemerkungen
51.	45,52	177° C	Rotbraune Seifenlösung.
52.	57,42		normale Seifenlösung.
53.	55,54	177	braune Fettsäuren.
55.	**51,28**	177	helle Verseifungsflüssigkeit; wenig bis normale feste Abscheidung der Fettsäuren; hellgelbe ätherische Fettsäurelösung. 93%—94% Fettsäureausbeute.
57.	**51,55**		
58.	**51,79**	177	
59.	**50,27**		
60.	**53,20**	177	
61.	**52,27**	177	
62.	**53,96**		
63.	**54,20**	177	
64.	**51,32**	177	
65.	**50,11**		
66.	**54,61**	177	
67.	**52,80**		
68.	**52,97**	177	
69.	47,83		rotbraune Seifenlösung.
70.	**50,18**	177	helle Seifenlösung.

Leinölfirnisse.

Lewkowitsch[1]) hat die Jodzahl und Hexabromidzahl der Glyceride verschiedener Firnisse ermittelt:

	Jodzahl	Hexabromidzahl
Rohes Leinöl	186,4	24,17
Heller Firnis	171,0	20,97
Doppeltgekochter Firnis .	170,0	13,03
Ozonisierter Firnis I . .	180,1	36,30
„ „ II . .	171,2	25,73
„ „ III . .	169,7	30,19

[1]) Analyst 1904. 29. 2; vergl. a. Fahrion, Chemie d. trockn. Oele, 1911. p 241.

Er erwähnt ferner noch, daß die Hexabromidausbeute mit der Höhe der beim Firniskochen angewandten Temperatur rasch abnimmt. Firnisse, die nicht auf eine hohe Temperatur erhitzt worden sind, liefern annähernd noch dieselbe Menge Hexabromid wie die ursprünglichen Oele, weil sie keine weitgehende Polymerisation oder sonstige Veränderung erlitten haben.

C. Niegemann[2]) bestimmte neben anderen Kennzahlen für eine Reihe von Firnissen auch die Jod- und Hexabromidzahl, die im folgenden aufgeführt sind.

	J. Z. nach Hübl	Hexabromid-Zahl
Garant. reiner Leinölfirnis No. I. . .	110,8	22,0
Leinölfirnis No. VI. . .	146,0	28,60
„ „ VII. . .	144,3	38,07
„ „ VIII. . .	122,8	31,50
„ „ IX. . .	135,6	36,65
„ „ X. . .	146,6	19,45
„ „ XI. . .	142,9	14,31
„ „ XIII. . .	147,2	18,97
„ „ XIV. . .	148,1	16,78
„ „ XV. . .	145,1	15,93
„ „ XVI. . .	132,4	23,87
„ „ XVIII. . .	119,3	23,2
„ „ XIX. . .	—	18,1

Zu dieser Tabelle erwähnt C. Niegemann, daß ihm eine besonders auffallende Erscheinung der ganz vereinzelt hohe Befund der Hexabromidzahl der Firnisse No. VI, VII, VIII, IX, XVI und XVIII. war. Diese Erscheinung sei um so auffallender, als Hexabromidzahl und Jodzahl in einem gewissen Verhältnis zu stehen pflegen. Dies müsse selbstverständlich statt haben, da ja beide Methoden auf dem Additionsvermögen der ungesättigten Verbindungen, speziell

[2]) Farb-Ztg. 16. 1911. p 1156 u. p 1392.

der trocknenden Oele, für Brom, resp. Jod beruhen. Mit abnehmender Jodzahl findet bei Leinöl auch eine Abnahme der Hexabromidzahl statt.

Hiezu ist zu erwähnen, daß eine Parallelität der Jod- und Hexabromidzahlen bei ein und demselben Oel im Sinne Niegemann's nicht statthaben kann, da die Jodzahl auch zweifach und einfach doppelte Bindungen anzeigt, während die Hexabromidmethode nur die dreifach doppelten angibt. Ein Oel, das keine Linolensäureglyceride enthält, kann also sehr wohl eine mittlere Jodzahl liefern, während die Hexabromidzahl gleich Null ist.

Andererseits ist die von Niegemann erwähnte umgekehrte Erscheinung wiederholt beobachtet worden. Sie dürfte ihren Grund einerseits darin haben, daß die Jodaddition keine so energische Reaktion darstellt wie die Bromaddition nach der Hexabromidmethode und andererseits darin, daß bei der Hübl'schen Methode die Höhe der Jodzahlen ganz von der Menge des Jodüberschusses abhängig ist. Außerdem fehlt die direkte Beziehung zwischen Jod- und Hexabromidzahl schon deshalb, weil erstere aus dem Oel selbst, letztere aus dessen Säuren gewonnen wird.

Untersuchte Leinöl-Firnisse.

No.	Mittl. Hexabromidzahl der Fettsäuren n. 2 stünd. Ruhen des Reaktionsproduktes.	Schmelzpunkt	Bemerkungen
71.	46,67	176° C	Dunkelrotbraune Seifenlösung, in der braune bis schwarze Flocken sich befanden, die vor der Zersetzung d. Seifenlösung mit Schwefelsäure durch ein Faltenfilter abfiltriert wurden; braune Fettsäuren von etwa Schweineschmalzkonsistenz; dunkelbraune äther. Fettsäurelösg. Die Hexabromide aus d. Fettsäuren dieser Firnisse konnten im allgem. nur schwer rein weiß gewonnen werden. Sie hatten oben eine graue, gesint. Kruste. Nur die Bromide a. d. Firnissen No. 79 u. 80 waren vollkomm. weiß u. besaßen den normal. Schmelzpkt. v. 177° C.
72.	46,50	176	
73.	46,11	175	
74.	42,62	174	
75.	40,79	176	
76.	44,47		
77.	39,74	175	
78.	45,20		
79.	43,43	177	
80.	40,31	177	

Ich ermittelte, daß bei trocknenden fetten Oelen an der Farbe ihrer Verseifungsflüssigkeit erkannt werden kann, ob diese frische oder alte Oele, gekochte (polymerisierte) Oele und Standöle oder Firnisse, beziehungsweise oxydierte Oele sind.

Junge, nicht gekochte Oele und nicht oxydierend gekochte Standöle geben helle Seifen. Alte, besonders luftgebleichte Oele, ferner Firnisse, alle Uviolöle und oxydierend gekochten Oele bezw. Skrimöle, Walton- und Taylormassen geben dunkle Seifen, da die Alkalisalze der Leinöloxysäuren rotbraun bis dunkelbraun gefärbt sind.

Die Hexabromidzahlen von Firnissen sind also abgesehen von der Art der verwendeten Leinöle wesentlich von der Herstellung der Firnisse abhängig. Ein sog. kaltbereiteter Firnis wird eine höhere Hexabromidzahl ergeben als ein durch Erhitzen erhaltenes Produkt. Dann ist natürlich auch die Höhe der Temperatur und die Dauer des Erhitzens ausschlaggebend. Je höher und je länger ein Firnis gekocht wurde, desto tiefer greifende Veränderungen erfährt das Leinöl.

Standöle aus Leinöl.

Die sogenannten Standöle werden derart hergestellt, daß Leinöl längere Zeit auf Temperaturen, die nahe am Siedepunkt liegen, erhitzt wird. Hiebei wird der Farbstoff zerstört, das Wasser und die Schleimsubstanzen abgeschieden und das Oel eingedickt. Es nimmt gleichzeitig grünliche Fluorescenz an. Das wesentliche Moment bei der Standölherstellung ist, daß Sauerstoffüberträger (Siccative) nicht in Verwendung kommen und der Einfluß des Sauerstoffes der Luft auf das Oel möglichst ausgeschaltet ist Die Veränderung, welche die Leinöle bei der Standöldarstellung erfahren, ist also im wesentlichen nicht Oxydation, sondern Polymerisation. Es muß sich dies in der Erniedrigung der Hexabromidzahlen ausdrücken.

Daher erwähnt schon Lewkowitsch[1]), daß beim Kochen des Leinöles die Hexabromidzahl rasch abnimmt.

[1]) Analyst 1904. 29. 2; s. a. Fahrion, die Chemie d. trockn. Oele, Berlin 1911. p 115.

Sieben dem Handel entnommene Dicköle ergaben folgende Jod- und Hexabromidzahlen:

	J. Z.	H. Z.
Rohes Leinöl	186,4	24,17
Dasselbe auf 320° erhitzt . . .	176,3	8,44
Polymerisiertes Leinöl I . . .	107,7	0,17
II . . .	125,3	2,00
III . . .	121,9	0,95
IV . . .	126,5	0,00
V . . .	109,4	0,24
VI . . .	118,5	0,00
Burnt Varnish	102,7	0,00

Der Umstand, daß auch ich, wie die folgende Tabelle zeigt, von den untersuchten Standölen keine Hexabromidzahlen erhielt, obwohl meine Methode weit höhere Zahlen liefert als die bisherigen Methoden zur Bestimmung der Hexabromidausbeute, beweist im Zusammenhalt mit der relativ hellen Farbe der betr. Seifenlösungen und den niedrigen Acetylzahlen dieser Oele, daß diese Standöle tatsächlich polymerisierte Oele sind und nicht oxydierte.

Dagegen sind die Oele No. 95 und 96, wie die Azetylzahlen zeigen, hauptsächlich oxydierte Oele.

No.	Mittlere Hexabromidzahl der Fettsäuren nach 2stündigem Ruhen.	Azetylzahl
91.	Null	10,7
92.	Null	11,9
93.	Null	13,8
94.	Null	10,8
95.	Null	23,6
96.	Null	42,7

Die Standöle wurden mit je 50 ccm N-alkoholischer Kalilauge in der Schale verseift, da sich mit der gleichen Menge $^1/_2$ N-alkoholischer Kalilauge die Verseifung nur sehr langsam und unvollkommen vollzogen hätte. Die Verseifungsflüssigkeiten dieser Standöle waren etwas dunkler als die normaler junger Leinöle, aber stets bedeutend heller als die von Firnissen oder jene alter Leinöle. Die freien Fettsäuren waren hier ganz fest und hatten eine bräunliche Farbe und einen mehr oder weniger scharfen Geruch. Während der Bromierungsoperation wurden 0,4 - 0,5 ccm Brom rasch aufgenommen, ohne daß eine Spur eines Niederschlages zu beobachten war. Durch den weiteren Bromzusatz nahm das Reaktionsgemisch eine tiefrotbraune Farbe an. Nach zweistündigem Stehen unter Kühlung war noch nicht der geringste Niederschlag zu bemerken, dafür konnte jedoch reichliche Bromwasserstoffentwicklung wahrgenommen werden. Nach dreitägigem Stehen unter Kühlung hatte sich noch keine Abscheidung gezeigt. Die Fettsäuren der von mir untersuchten Standöle enthielten somit keine Linolensäuren mehr.

Bei jenen Standölen, die in die Klasse der polymerisierten Oele eingereiht werden können, verschwindet also infolge ihrer Herstellungsart der ungesättigte Charakter des Leinöles schließlich vollständig.

Oxydierte Leinöle, Linoleummassen und alte Leinöle.

Die Haupttypen oxydierter Leinöle sind das Walton-, Taylor- und Schnelloxydationöl und einige Uviolöle. Solche oxydierte Oele erkennt man, wie schon erwähnt, sehr leicht daran, daß bei Verseifung mit alkoholischem Kali dieses sich anfänglich rosarot färbt, dann die Färbung in rotbraun und schließlich in schwarzbraun übergeht. Die feste Seife und die daraus isolierten Fettsäuren sehen ebenfalls rotbraun bis tiefschwarzbraun aus. Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel fest.

Von diesen oxydierten Oelen wurden zunächst die Azetylzahlen erstellt und gefunden:

für Walton-(Skrim)-Oel die Azetylzahl = 73,3;
für Tayloröl die Azetylzahl . . . . = 24,1 und
für Schnelloxydation-Oel die Azetylzahl = 66,7.

Diese Walton-, Taylor- und Schnelloxydation-Oele wurden von Herrn Dipl.-Ing. Meister, Chemiker der Fa. Dr. F. Wilhelmi, Leipzig geliefert.

Von fünf alten Uviolölen der Marienhütte in Langelsheim a. H. wurden zwei untersucht und zwar No. IV. und V. Uviolöl No. IV. stellte ein sehr dickflüssiges Oel, Uviolöl No. V. eine zähe, stark klebrige Masse dar. Von beiden Uviolölen wurden die Azetyl- und Hexabromidzahlen ermittelt.

	Uviolöl No. IV.	Uviolöl No. V.
Azetylzahl	60,7	71,39
Hexabromidzahl	15,8	9,6
Farbe der Fettsäuren . .	schwarzbraun	tief schwarzbraun
In Petroläther unlösliche Oxysäuren	—	42,8%.

Die Uviolfettsäuren hatten einen scharfen Geruch und waren bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Zum Vergleich wurde noch die Azetylzahl von reinen Leinölfettsäuren, die eine mittlere Hexabromidzahl von H.Z. = 51,5 ergaben, bestimmt und zu 1,5—2,8 gefunden. Alte Leinöle, also solche, die durch Luftsauerstoff eine teilweise Oxydation erfahren haben, färben beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge diese ebenfalls rosa und geben je nach dem Grade der Oxydation dunkle Fettsäuren und können durch dieses Verhalten leicht erkannt werden. Die Hexabromidzahl nimmt natürlich mit dem Alter des Oeles langsam ab. Hiebei spielt auch die Art der Aufbewahrung des Leinöles eine große Rolle. Ein Oel, das in einer vollgefüllten Blechflasche gut verkorkt aufbewahrt ist, wird sich nicht so leicht oxydieren und verändern können, wie ein Oel, das z. B. in einer Glasflasche, die nur teilweise angefüllt und dem Tageslichte ausgesetzt ist.

Gebleichte Leinöle.

Der Einfluß der Naturbleichung auf die Erniedrigung der Hexabromidzahl ist kein großer.

Sechs Leinöle wurden der sog. Sonnenbleiche unterzogen und zwar wurden die

Leinöle No. 45 und 46 im Jahre 1910, die

Leinöle No. 1, 33 und 34 vom Mai bis Oktober 1911

im Belichtungsraume des Institutes in verschlossenen Gläsern dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Eine Probe des Leinöles No. 33 (bezeichnet No. 33a) wurde in einer nur mit einer Glasplatte bedeckten Glasflasche dem Bleichprozeß unterworfen.

Die Leinöle No. 33a, 45 und 46 waren nach dem Bleichen nahezu farblos und dickflüssiger geworden, die Leinöle No. 1, 33 und 34 bedeutend heller.

	Hexabromidzahl der Fettsäuren der ungebleichten Oele.	Hexabromidzahl der Fettsäuren der gebleichten Oele.
Oel No. 1.	51,74	50,43
„ 33.	59,08	54,49
„ 33a.	59,08	50,04
„ 34.	58,46	54,14
„ 45.	—	44,08
„ 46.	—	43,31.

Bei den Oelen No. 33, 33a, 34, 45 und 46 färbte sich die alkoholische Kalilauge rosarot. No. 33a, 45 und 46 ergaben sehr dunkle Seifenlösungen. Besonders interessant war, zu konstatieren, daß Leinöl No. 1 nach dem Bleichen eine vollkommen normale, helle Seife und eine unwesentlich niedrigere Hexabromidzahl hatte. Auch bei Leinöl No. 33 und 34 war die Erniedrigung der Hexabromidzahl keine beträchtliche, wenn man bedenkt, daß diese Oele an den heißen Sommernachmittagen des Jahres 1911 nicht selten auf eine Temperatur von 40—50° C und darüber erwärmt wurden.

Zwei Fälle aus der Praxis sollen noch angeführt werden, bei denen die betr. Leinöle mit Fullererde (Floridin) künstlich gebleicht wurden.

Es standen die natürlichen, reinen Leinöle und die daraus hergestellten, gebleichten Leinöle zur Verfügung, deren Kennzahlen nun folgen sollen.

A. Natürliche Leinöle.

	Leinöl natur I.	Leinöl natur II.
Trockenzeit . . .	$3^1/_2$ Tage; klebefrei, klar, spahnbildend.	$3^1/_2$ Tage; klebefrei, klar, spahnbildend.
Jodzahl nach Hübl-Waller (50% Jodüberschuß, 24-stünd. Einw.)	175,5	176,96
Hexabromidzahl der Fettsäuren . . .	52,34	50,19
Schmelzpunkt der rein weißen Hexabromide	177° C.	177° C.

B. Aus obigen hergestellte gebleichte Leinöle.

	Leinöl gebleicht I.	Leinöl gebleicht II.
Hexabromidzahl der Fettsäuren . . .	51,37	49,53
Jodzahl nach Hübl-Waller	175,0	171,26

Durch den mit diesen Oelen vorgenommenen Bleichungsprozeß wurden also die normalen Analysenzahlen ihrer Ausgangsmaterialien nicht wesentlich verändert und damit ihre für den Verwendungszweck wichtigen Eigenschaften nicht verschlechtert.

Hexabromidzahlen anderer fetter Oele.

I. Mohnöl.

Bekanntlich reiht man Mohnöl infolge seiner hohen Jodzahl in die Klasse der trocknenden Oele ein, obwohl das Mohnöl, bezw. dessen Fettsäuren laut Literaturangaben (vergl. Lewkowitsch II. pag. 62; Benedikt-Ulzer p 681; Fahrion p 278) keine Hexabromide liefern.

Nach K. Hazura und A. Grüssner[1]) bestehen die flüssigen Fettsäuren des Mohnöles der Hauptsache nach aus Linolsäure, bedeutenderen Mengen von Oelsäure und sehr geringen Mengen (5%) von Linolensäure und Isolinolensäure.

Mir standen fünf garantiert reine, junge, ungebleichte Mohnöle von verschiedenen Firmen zur Verfügung, die vollkommen klar waren und keinen Bodensatz aufwiesen. Diese Mohnöle ergaben sehr helle Verseifungsflüssigkeiten. Die freien Fettsäuren waren über Nacht krystallinisch erstarrt und lösten sich in Aether mit schwach gelblicher Farbe.

Beim Bromieren fielen nur Spuren von weißen Flocken aus, als bereits ein geringer Bromüberschuß vorhanden war. Durch weiteren Bromzusatz wurde eine beträchtliche Menge eines flockigen Niederschlages ausgefällt. Durch die Aetherwaschflüssigkeit ging jedoch sämtlicher Niederschlag sofort in Lösung. Das ausgeschiedene Bromprodukt konnte somit nicht Linolensäurehexabromid sein. Nach dem Verdunsten des Aethers dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur hatten sich gelbliche Krystallkomplexe gebildet, wovon ein Teil mit Petroläther mehrmals ausgeschüttelt und dann auf einem Tonteller getrocknet wurde. Es resultierten weiße, schwach perlmutterglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 113—114° C zeigten, somit Linolsäuretetrabromid waren.

Die untersuchten Mohnöle ergaben also praktisch keine Hexabromidzahlen.

Desgleichen ergaben Bromierungsversuche in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ein negatives Resultat.

[1]) Mth. f. Chemie 1888. 9. p. 205.

2. Tungöl.

Hankow-Wood-Oil; Holzöl.

Nach Lewkowitsch[1]) liefern die Holzölfettsäuren keine Hexabromide.

Dagegen fanden J. Walker und G. Warburton[2]) beim Bromieren des chinesischen Holzöles 0,38 – 0,39% in Aether unlösliche Bromide; andererseits ergaben die freien Tungölfettsäuren kein unlösliches Bromprodukt. Sieben mir zur Verfügung stehende sog. chinesische Holzöle wurden auf die Hexabromidzahl geprüft. Die Tungöle waren garantiert reine, junge Oele von heller bis bräunlicher Farbe und hatten einen eigentümlichen Geruch. Ein Oel davon war ein sog. Kantonholzöl, die anderen Hankowöle.

Aufstriche dieser Oele auf Glasplatten waren innerhalb 4 – 5 Tagen vollkommen hart, matt und eisblumenähnlich aufgetrocknet. Bei der Wasserdampfprobe erwiesen sich diese Aufstriche als sehr widerstandsfähig.

Diese Tungöle ließen sich mit $^1/_2$-N-alkoholischer Kalilauge in der Abdampfschale gut verseifen, während die vollständige Verseifung im Rundkolben am Rückflußkühler am besten sich mit $^3/_4$-N-Lauge vollzog.

Die reinen Fettsäuren bildeten bei gewöhnlicher Temperatur gelbliche krystallinische Nädelchen.

Beim Bromieren der ätherischen Fettsäurelösung zeigte sich anfangs ein normales Verhalten. Nachdem nämlich ca. 25 Tropfen Brom zugetropft waren, setzte eine Trübung ein. Durch weiteren Bromzusatz jedoch entstand eine starke, weiße Emulsion. Als dann 0,9 ccm Brom zugegeben waren, verschwand der Niederschlag wieder und an dessen Stelle trat jetzt eine klare, rotbraune Lösung. Selbst durch mehrtägiges Stehen bildete sich kein unlöslicher Bromkörper. Nach mehrwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich, nachdem der Aether größtenteils und zum Teil auch das Brom verdunstet waren, hellgelbe Krystallmassen gebildet.

[1]) Analyst 1902. 22. 23.

[2]) Analyst 1902. 27. 237; C. B. 1902. II. 286.

Bei allen sieben Holzölen beobachtete ich die gleiche Erscheinung.

Die Untersuchung zur Charakterisierung der Fettsäuren des Tungöles wird fortgesetzt.

Ein als Penang-Holzöl deklariertes Oel erwies sich auf Grund näherer Untersuchung als Gurjunbalsam, also als ätherisches Oel.

Bromierungsversuche in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ergaben ebenfalls negative Resultate.

3. Japanisches Perillaöl.

Wijs[1]) bestimmte als erster die Kennzahlen des Perillaöles. Die Jodzahl dieses Oeles findet er zu 206,1. Meister[2]) findet bei der Hexabromidprobe 53,3% Ausbeute vom Schmelzpunkte 160—170° C und die Jodzahl 194,7.

C. Niegemann[3]) gibt die Fettsäureausbeute zu 95,87%, die Hexabromidzahl zu 51,51% und die Jodzahl nach Hübl zu 188,6 an.

L. Rosenthal[4]) erhält für die Jodzahl des Oeles nach Hübl den Wert 196,3, für die Ausbeute an hexabromierten Glyceriden 54,1% und an Hexabromiden der Fettsäuren 45,6%; letztere vom Schmelzpunkte 172—174° C. Das von mir analysierte Japanische Perillaöl war von einer Hamburger Oelimportfirma dem Institute zugegangen. Dieses Perillaöl war anfangs trübe, klärte sich aber binnen 14 Tagen vollkommen und wies einen eigentümlichen, angenehmen, an Tee erinnernden Geruch auf, der sich besonders beim Erwärmen bemerkbar machte. Der Geschmack war etwas bitter und die Farbe hellgelb. Beim Erwärmen bis zum

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903. 6. 492; Chemisch. Revue 1903. 179.

[2]) Farb.-Ztg. 1910. 16. 266; Ch. Ztg. Ch. Techn. Repert. 1911. 29. 119.

[3]) Farb.-Ztg. 17. 6. 297.

[4]) Farb.-Ztg. 17. 14. p 739.

Schäumen (350—360° C) färbte sich das Oel ohne zu brechen bedeutend heller und spaltete nur wenig Wasser ab. Die Trockenprobe ergab folgendes Resultat:

Beim Aufstreichen von 5 Tropfen Oel (0,06—0,07 g) auf eine Glasfläche von 1,2 qdm wurde das Oel innerhalb $4^1/_2$—5 Tagen vollkommen gleichmäßig, glatt, glänzend, sehr hart und spahngebend ohne nachzukleben, trocken. Bei der Wasserdampfprobe wurde allerdings der Aufstrich matt. Bis zum Schäumen erwärmtes Oel wurde in gleicher Weise aufgestrichen. Innerhalb 5 Tagen waren die Aufstriche gleichfalls glatt und klar trocken, klebten aber noch nach.

Wurden dagegen die Aufstriche etwas dicker gemacht, so zeigte sich, daß auch dieses Perillaöl die bekannte Eigenschaft der starken kapillaren Attraktion unter Zusammenlaufen in Tropfen besitzt. Diese Aufstriche waren erst nach 8—10 Tagen ungleichmäßig trocken. Das erwärmte Oel dagegen zeigte keine Tropfenbildung mehr und war nach 8—9 Tagen glatt und stark glänzend aber noch schwach nachklebend, aufgetrocknet.

Das Oel ließ sich sehr gut verseifen; die Verseifungsflüssigkeit und die trockene Seife waren hellgelb. Die Seife ging äußerst leicht durch Wasser in Lösung. Die abgeschiedenen ätherfreien Fettsäuren waren bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen flüssig und gingen in Aether mit hellgelber Farbe in Lösung.

Gefundene Jodzahl des Oeles nach Hübl-Waller (0,16 g Oel 50% Jodüberschuß; 24 stündige Einwirkung): 196,1.

Fettsäureausbeute: 95,42%.

Hexabromidzahl der Fettsäuren nach 2stündigem Ruhen des Reaktionsgemisches: 63,93 und 64,31; daher

Mittlere Hexabromidzahl = **64,12.**

Schmelzpunkt des Hexabromides: 177° C.

Der normale Schmelzpunkt und die vollkommene Löslichkeit des Hexabromides in heißem Benzol deuten unzweideutig auf Linolensäure.

Der Niederschlag besaß eine äußerst fein krystallinische Struktur, setzte sich sehr rasch zu Boden und ließ sich innerhalb 10 Minuten filtrieren.

Das trockene Produkt war schneeweiß.

Auf Grund der ermittelten Hexabromidzahl berechnet sich der Gehalt an Linolensäure im Fettsäuregemisch des Perillaöles zu 23,5%.

Das Perillaöl ist also von den bis jetzt bekannten fetten trocknenden Oelen dasjenige, welches den höchsten Gehalt an Linolensäureglyceriden aufweist.

4. Ocumiöl.

Dieses Oel stammte aus Japan und wurde von P. Scheibe, Straßburg im März 1911 geliefert.

Literaturangaben über dieses Oel konnte ich nicht finden. Das Oel war von heller Farbe und hatte einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

Beim Erhitzen wurde es bedeutend heller ohne zu brechen. Nach dem Erkalten war es dickflüssiger geworden.

Aufstriche mit rohem Oel trockneten innerhalb 7 Tagen vollkommen gleichmäßig, glatt und glänzend auf ohne nachzukleben. Aufstriche mit bis zum Schäumen erwärmtem Oele hergestellt, waren innerhalb 5—6 Tagen glatt und glänzend, jedoch noch nachklebend aufgetrocknet.

Die Analyse dieses Oeles ergab:

Fettsäureausbeute . . . 95,02%.

Mittlere Hexabromidzahl der Fettsäuren nach 2stündigem Ruhen des Reaktionsgemisches . . 60,98.

Schmelzpunkt des rein weißen Bromides . .177° C.

Das Bromid war in Benzol vollkommen löslich.

Es wurde eine sehr helle, leicht in Wasser lösliche Seife und eine hellgelbe ätherische Fettsäurelösung erzielt. Die Fettsäuren waren vollkommen flüssig.

Das Bromid ließ sich gut filtrieren.

Vermutlich war dieses als Ocumiöl bezeichnete Produkt ein Perillaöl.

5. Rüböle, roh, rein.

No.	Farbe	Gepresst	Bemerkungen
181.	dunkelgelb; klar	Mai 1911	
182.	„ „ „	Juli 1911	
183.	hellgelb; trübe	Mai 1911	
184.	dunkelgelb; klar	Oktober 1911	
185.	dunkelgelb; klar	—	
186.	„ „ „	—	Rapsöl.
187.	hellgelb; klar	November 1904	Rapsöl.
188.	„ „ „	—	
189.	dunkelgelb; klar	—	Colzaöl.
190.	dunkelgelb; klar	1911	

Hehner und Mitchell[1]) fanden, daß Rübölfettsäuren 3,6% eines unlöslichen Bromides vom Schmelzpunkte 179° C ergaben.

K. Farnsteiner[2]) ermittelte im Fettsäuregemisch des Rüböles 2,4% Linolensäurehexabromid.

J. Walker und G. Warburton[3]) erhielten 2,44—3,38% Hexabromid der Fettsäuren von Rübölen.

[1]) Analyst 1899. 310; Chem. Revue 1899. 6. p 54; C. B. 1899. I. 381.

[2]) Ztschr. f. Unters. Nahr.- und Genußm. 2. 1—27; C. B. 1899. I. 545; Lewkowitsch II. p 138.

[3]) Analyst 27. 237; C. B. 1902. II. 826.

Hexabromidzahlen von Rüböl nach der neuen Methode.

No.	Mittlere Hexabromidzahl d. Fettsäuren nach 2stünd. Stehen d. Reaktionsgem.	Nach 24stündig. Stehen H.Z.	Jodzahl nach Hübl-Waller.
181.	**6,55**	6,87	100,57
182.	**5,08**	—	81,17
183.	**6,23**	6,48	100,18
184.	**7,60**	7,91	101,97
185.	4,56	—	104,31
186.	4,81	—	103,86
187.	**7,04**	7,50	102,32
188.	**6,08**		
189.	**5,81**		
190.	5,95		

Es ergibt sich sonach die durchschnittliche Hexabromidzahl der untersuchten Rüböle zu H.Z. = **6,34.**

Die fettgedruckten Werte sind die Zahlen für technische Rüböle.

Die Seifenlösungen waren viskoser als die reiner Leinöle.

Die Bromprodukte waren rein weiß und zeigten sämtliche den Schmelzpunkt von 177° C.

6. Sojabohnenöl.

Die Bestimmung der Hexabromidzahl von Sojabohnenöl wurde bis jetzt nur in wenigen Fällen vorgenommen.

Meister[1]) erwähnt, daß bei Sojaölen die Hexabromidprobe im allgemeinen ein negatives Resultat ergibt. Vier Proben, bei welchen der Versuch ein positives Ergebnis

[1]) Farb.-Ztg. 16. p 17. (1910).

hatte, wiesen eine Ausbeute unter 3% auf und zwar 2,8%, 1,2, 2,1 und 2,9%.

Die durchschnittliche Jodzahl des Sojaöles gibt Meister zu 130 an.

Fahrion[1]) findet die Hexabromidzahl des Sojaöles zu 1,2—2,9%.

Mir stand ein technisch reines, junges Sojaöl zur Verfügung, das von rötlichgelber Farbe und klar war, nach einigem Stehen einen schwachen Bodensatz aufwies und einen eigentümlichen öligen Geruch zeigte. Das Oel stammte aus dem Jahre 1911.

Das Oel erwies sich als sehr gut verseifbar und ergab eine sehr helle Seife. Die freien Fettsäuren, deren Ausbeute zu 93,47% ermittelt wurden, waren im Exsikkator vollkommen fest geworden.

Die Hexabromidzahl dieses Sojaöles nach 2stündigem Stehen des Bromierungsgemisches wurde zu **7,17,**
nach 24stündigem Stehen zu H.Z. = 7,65 und endlich
nach 48stündigem Stehen zu H.Z. = 7,78 gefunden.

Nach ca. 0,5 ccm Bromzusatz begannen kleine Flöckchen auszufallen, die sich durch weiteren Bromzusatz vermehrten. Nachdem insgesamt 0,7 ccm Brom zugetropft waren, hatte die ätherische Lösung eine dunkelrotbraune Farbe angenommen. Zum Auswaschen genügten vier Proben Aether zu je 5 ccm. Die Schmelzpunkte der rein weißen Bromide wurden ebenfalls zu 177° C gefunden.

Die Jodzahl nach Hübl-Waller (ca. 0,16 g Oel; 50% Jodüberschuß und 24stündige Einwirkung) ergab den Durchschnittswert von 134,30.

Aufstriche auf Glas waren innerhalb $5^1/_2$—$6^1/_2$ Tagen schön glatt und glänzend aufgetrocknet ohne nachzukleben. Die Aufstriche wurden im September vorgenommen und waren vor direktem Sonnenlichte und Staub geschützt.

---

[1]) Chem. d. trockn. Oele 1911. p 88.

III. Teil.

Anwendung der neuen Methode auf die quantitative Bestimmung von Rübölgehalten in Leinölen.

Nachdem durch die vorausgegangenen Untersuchungen die Hexabromidwerte für eine Reihe von reinen, jungen, technischen Leinölen verschiedener Herkunft, sowie für Leinölderivate und andere fette Oele ermittelt waren, erregte die Untersuchung von mit halbtrocknenden Oelen verschnittener Leinöle das größte Interesse.

Der gegenwärtig sehr hohe Erstehungspreis des Leinöles (bis zu 102 M. pro 100 Ko. im Mai bis Juli 1911) brachte es mit sich, daß seit einiger Zeit vielfach verschnittene Leinöle im Handel vorkamen.

Die meist angewendeten Verschnittöle sind jetzt Rüböl und Sojabohnenöl, da sie gegenwärtig zu bedeutend niedrigeren Preisen zu beschaffen sind als Leinöle. Andererseits findet sich aber auch Rüböl in rohen Leinölen nicht als absichtliche Zutat, sondern infolge Verarbeitung schon erwähnter rapshaltiger Leinsaaten.

Um meine Methode bezüglich der Anwendbarkeit auf die Untersuchung solcher rübölhaltiger Leinöle zu prüfen, stellte ich mir Verschnitte her und analysierte dieselben. Die nachstehenden Tabellen A, B, C enthalten die Hexabromidzahlen von Leinölen, die mit bestimmten Prozentsätzen an Rüböl verschnitten wurden.

A. Verschnitte von

Holländischem Leinöle No. 5.

mit der mittleren Hexabromidzahl 52,28 und

Rüböl No. 181.

mit der mittleren Hexabromidzahl 6,55.

Verschnitt an Rüböl in %	Mittl. gefund. Hexabromidzahl d. Fettsäur. n. 2 std. Stehen d. Reaktionsgemisch.	Differenz	Theoretisch. Wert der H.Z.	Differenz.
0	52,28		52,28	
		5,07		4,58
10	47,21		47,70	
		4,53		4,58
20	42,68		43,12	
		3,71		4,58
30	38,97		38,54	
		4,51		4,58
40	34,46		33,96	
		5,72		4,58
50	28,74		29,38	

Für einen Verschnitt von 10% Rüböl ergibt die durchschnittlich gefundene Differenz an Hexabromid aus den fünf Bestimmungen einen Wert von 23,54 : 5 = **4,70.**

Der theoretische Wert wäre 4,58.

B. Verschnitte von

Argentinischem Leinöl No. 18.

mit der mittleren Hexabromidzahl = 51,74 und

Rüböl No. 181

mit der mittleren Hexabromidzahl = 6,55.

Verschnitt an Rüböl in %	Mittl. gefund. Hexabromidzahl d. Fettsäur. n. 2 std. Stehen d. Reaktionsgemisch.	Differenz	Theoretisch. Wert der H.Z.	Differenz
0	51,74		51,74	
		1,77		2,26
5	49,97		49,48	
		2,26		2,26
10	47,71		47,22	
		3,42		2,26
15	44,29		44,96	
		1,30		2,26
20	42,99		42,70	
		1,98		2,26
25	41,01		40,44	
		2,29		2,26
30	38,72		38,18	
		5,64		4,52
40	33,08		33,66	
		3,38		4,52.
50	29,70		29,14	

Für 5% Rüböl verschnitt erniedrigt sich somit die gefundene Hexabromidzahl im Durchschnitt um den Wert von 13,02 : 6 = **2,17** und für 10% um die Größe 22,04 : 5 = **4,40.**

C. Verschnitte von

Indischem Leinöle No. 27

mit der mittleren Hexabromidzahl = 50,10 und

Rüböl No. 181

mit der mittleren Hexabromidzahl = 6,55.

Verschnitt an Rüböl in %	Mittl. gefund. Hexabromidzahl d. Fettsäur. n. 2 std. Stehen d. Reaktionsgem.	Differenz	Theoretisch. Wert der H.Z.	Differenz
0	50,10		50,10	
		4,02		4,36
10	46,08		45,74	
		5,17		4,36
20	40,91		41,38	
		4,39		4,36
30	36,52		37,02	
		3,38		4,36
40	33,14		32,66	
		4,14		4,36.
50	29,00		28,30	

Die Hexabromidzahl erfährt im Mittel für einen Verschnitt von 10% Rüböl eine Erniedrigung um 22,10 : 5 = **4,22.**

Durch die Bestimmung der Hexabromidzahl eines mit Rüböl verschnittenen Leinöles kann allerdings nur der indirekte quantitative Nachweis des Rüböles erbracht werden. Doch beweist die Probe nach Holde auf Rüböl, die Verseifungszahl und die Jodzahl das qualitative Vorhandensein von Rüböl kaum einwandfrei.

Der direkte qualitative Nachweis von Rüböl im Leinöl gelingt bekanntlich nur durch die Isolierung und Charakterisierung der Erucasäure, einem charakteristischen Bestandteile des Rüböles, nach den Vorschriften von Holde und Marcusson[1]).

[1]) Ztschr. f. ang. Chemie 1910. p 1260.

Nachstehend seien einige Fälle aus der Praxis angeführt, die für die Zweckmässigkeit der Ergänzung der Holde-Marcusson'schen Methode der qualitativen Ermittlung der Erucasäure zum Nachweis von Rüböl in Leinölen durch meine neue Hexabromidmethode sprechen.

Untersuchungsleinöl	A	B	C	D
Probe auf Rüböl nach Holde.	positiv	positiv	positiv	positiv
Probe auf Harz- u. Harzöl nach Storch-Morawski	negativ	negativ	negativ	negativ
Probe auf Cottonöl nach Baudouin	negativ	negativ	negativ	negativ
Probe auf orient. Sesamöl nach Halphen	negativ	negativ	negativ	negativ
Mittlere Verseifungszahl	188,9	189,2	188,9	186,9
Mittlere Jodzahl nach Hübl-Waller (50% Jodüberschuß u. 24stünd. Einwirken) . . .	158,7	168,07	162,1	154,0
Spez. Gew. mit dem Pyknometer bei 15° C. . :	0,9281	0,93416	0,93174	0,9299
Brechungsindex nach Pulfrich bei 20° C. n D_{20}° C = ...	1,48003	—	1,47848	1,47838
Hexabromidzahl der Fettsäur.	44,0	47,3	42,8	41,3
Schmelzpunkt d. Hexabromide	177° C.	177° C.	177° C.	177° C.
Schmelzp. d. Erucasäure . . .	33° C.	32° C.	31° C.	31° C.
Mol. Gew. d. Erucasäure . .	313,4	305,2	315,5	308,6
Errechneter Verschnitt an Rüböl	14—17%	7—10%	17—20%	20—23%

Die niedrige Verseifungszahl und Jodzahl, das geringere spezifische Gewicht sind nur indirekte Beweise für die Anwesenheit von Rüböl. Die Holde'sche Probe liefert den ersten positiven qualitativen Nachweis, die Ermittlung der Erucasäure den zweiten qualitativen. Ueber die vorhandene Menge Rüböl gibt nur die neue Methode hinreichenden Anhaltspunkt.

Die Erucasäure wurde aus Alkohol in gelblich weißen Nädelchen gewonnen. Da die rein weißen Hexabromide in viel heißem Benzol vollkommen löslich waren und den normalen Schmelzpunkt von 177° C zeigten, waren auch Trane abwesend. Die Verseifungszahlen besagen, daß auch Mineralöle und ätherische Oele nicht vorhanden waren.

Die Fettsäuren aus diesen verschnittenen Leinölen waren konsistenter als die reiner Leinöle.

Verschnitte mit Sojabohnenöl.

Aehnlich wie die Hexabromidzahl durch einen Zusatz an Rüböl zurückgeht, erfährt sie eine Erniedrigung durch einen Verschnitt an Sojabohnenöl.

Ein Leinöl mit der mittleren Hexabromidzahl von 51,20 hatte nach einem Verschnitte

von 10% Sojabohnenöl

die mittlere Hexabromidzahl von **46,27** (theor. 46,8) und nach einem Verschnitte

von 20% Sojabohnenöl

die mittlere Hexabromidzahl von **41,90** (theor. 42,4).

Der direkte Nachweis des Sojabohnenöles in damit verschnittenen Leinölen kann heute wegen Mangels einer entsprechenden untrüglichen Farben- oder Niederschlagsreaktion, wie die Erucasäureabscheidung aus Rüböl, einwandfrei nicht erbracht werden. Der indirekte und quantitative Nachweis von Sojaöl im Leinöl gelingt jedoch durch die Bestimmung der Hexabromidzahl nach der neuen Methode, wenn durch den negativen Ausfall der Holde'schen Farbenreaktion und der Holde-Marcusson'schen Erucasäurereaktion die Abwesenheit von Rüböl erwiesen ist.

Zusammenfassung.

Die neue Hexabromidmethode ist ausgearbeitet für junge, rohe, technisch reine Leinöle und für Rüböle. Sie gilt nicht für Leinölfirnisse.

Da bis jetzt in der Praxis Leinöle nur selten nach der Herkunft gehandelt werden, muß zur Errechnung des Rüböl-gehaltes die Provenienz des betr. Leinöles bekannt sein. Da gegenwärtig noch seitens der Auftraggeber die Herkunft auf Rüböl zu untersuchender Leinöle in den seltensten Fällen bekannt gegeben wird, so kann sich die Angabe des Untersuchungsresultates nur auf die aus den vier hauptsächlich verwendeten Oeltypen erhaltenen Normalhexabromidzahlen, bezw. auf die für Rüböle erstellten beziehen. Der Auftraggeber hat sodann aus den vier angegebenen Hexabromidzahlen diejenige auszuwählen, welche für das untersuchte, ihm nach Herkunft bekannte Leinöl zutrifft. Die Frage, ob der bei einer solchen Untersuchung gefundene Gehalt eines Leinöles an Rüböl durch Verschnitt oder einen Gehalt der Leinsaat an Raps verursacht ist, beantwortet sich dahin, daß nach den Bestimmungen des Leinölsyndikates 4% fremde Saat in Leinsaat zulässig sind. Wenn demnach die Untersuchung eines Leinöles nach dieser Methode mehr als 4% Rüböl ergab, muß man die Differenz als Verschnitt ansehen.

Folgendes Beispiel erläutert die gegenwärtig nach meiner Methode erstellbaren Resultate:

Ein im Auftrag untersuchtes Leinöl, dessen Herkunft nicht bekannt gegeben wurde, habe eine Hexabromidzahl von 42,80 ergeben.

Die von mir gefundene mittlere Hexabromidzahl von technisch reinem

Holländischem Leinöl ist 51,73,
von Argentinischem, La Plata Leinöl . . . 51,66,
Indischem Leinöl . . . . . 50,50 und
Baltischem Leinöl . . . . . 57,96.

Die mittlere Hexabromidzahl der von mir untersuchten technisch reinen Rüböle ist 6,34.

Es berechnen sich daraus für das untersuchte Leinöl unter der Annahme, daß es

1) ein Holländisches Leinöl,
2) ein Argentinisches, La Plata Leinöl,
3) ein Indisches Leinöl oder
4) ein Baltisches Leinöl ist,

folgende Gehalte an Rüböl:

1) ca. 20%,
2) 20%,
3) 17,5% oder
4) 34%.

Zieht man von diesen Werten je 4% Rübölgehalt als von der Leinsaat beigemischtem Raps herrührend ab, so erhält man folgende Zahlen für die Verschnittmenge an Rüböl:

1) ca. 16%,
2) 16%,
3) 13,5% oder
4) 30%.

Der Auftraggeber hat zu ermitteln, welcher dieser vier Werte auf das von ihm zur Untersuchung gegebene Leinöl zutrifft.

Durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Herrn P. Scheibe in Fa. Vereinigte Farben- u. Lackfabriken Straßburg, sowie der Verkaufsstelle der Niederrheinischen Leinölmühlen in Crefeld und der Fa. Holtz & Willemsen in Uerdingen war es mir möglich, in den Besitz einer großen Anzahl technisch reiner Leinöle, sowie technischer Leinsaaten zu gelangen. Hiefür spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus, im besonderen Herrn P. Scheibe, der mir nicht nur eine Reihe größerer Leinölproben, sondern auch Standöle, Leinölfirnisse, Mohnöle, Rüböl, Holzöle und das Ocumiöl gütigst zuwandte.